FYSISCH LABORATORIUM
RIJKSUNIVERSITEIT UTRECHT

STRUKTUUR DER MATERIE

deel 1

A T O M E N E N M O L E K U L E N

1971

Prof. Dr. C.Th.J. Alkemade

compendium

S T R U C T U U R   D E R   M A T E R I E

deel 1: atomen en moleculen

College voor eerstejaars studenten
met hoofdvak natuurkunde 1970-1971

(herz. uitg. 1972)

Hst. 1 Inleiding

Hst. 2 Processen en evenwichten, incl. straling

Hst. 3 Atoomstructuur en atoomspectra

Hst. 4 Molecuulstructuur en molecuulspectra

Docent: C. Th. J. Alkemade

INHOUDSOPGAVE.

Hst. 1 Inleiding . . . . blz. 1

Hst. 2 Processen en evenwichten. 3

2A. Algemene uitgangspunten 4

2B. Soorten van processen 5

2C. Demonstratie van enkele processen 6

2D. Algemene condities voor optreden van een proces 6

2E. Algemene karakterisering van de waarschijnlijkheid van een proces. 8

2F. Bepaling van de waarschijnlijkheid van een proces; relaxatie. 11

2G. Maxwell-Boltzmannverdeling in thermodynamisch evenwicht . . . 12

2H. Toepassing van principe van gedetailleerd evenwicht op botsingsprocessen 13

2I. Stralingswet van Planck en thermische straling. 14

2J. Toepassing van gedetailleerd evenwicht bij stralingsprocessen. Geïnduceerde emissie. Lasers. 16

2K. De Wet der Massawerking en de Saha-Wet. 18

2L. Toepassing op evenwichtsberekeningen voor metaaldamp in vlam. 21

Hst. 3 Atoomstructuur en atoomspectra. 23

3A. Inleiding 23

3B. Quantisatie van energie en consequenties voor spectrum. . . . 24

3C. Quantisatie van baanimpulsmoment en consequenties voor stralingsovergangen 24

3D. Het Zeemaneffect en toepassing van het correspondentie-principe. 25

3E. De electronspin 27

3F. Vectoriële optelling van baan- en spinimpulsmoment. 28

3G. Spin-baan koppeling: fijnstructuur. Koppeling met kernspin: hyperfijnstructuur. 29

3H. De structuur van atomen met meerdere electronen; het periodiek systeem der elementen . . . . blz. 30

3I. L-S koppeling en termaanduiding; termschema; atoomspectra . 32

3J. Röntgenspectra. 35

Hst. 4 Molecuulstructuur en molecuulspectra. 36

4A. Karakterisering van het impulsmoment der electronen 36

4B. De interactie-potentiaal. 37

4C. Moleculaire rotaties. 39

4D. Moleculaire vibraties 40

4E. Het bandenspectrum. 41

Appendix A: afleiding stralingsstroomformules 42

§1

Hoofdstuk 1 : INLEIDING.

Dit college is een onderdeel van de z.g. nevenstroom van het nieuwe basisprogram voor het hoofdvak natuurkunde, dat in het cursusjaar 1970-1971 voor de 1ste jaars is gestart. Het college sluit aan en bouwt voort op de hoofdstroomcolleges : "Inleiding tot de moderne natuurkunde" en "Klassieke mechanica", die in het 1ste semester zijn gegeven, benevens de "Inleiding tot de Quantummechanica" en de "$1/r^2$-wet", die in het 2de semester parallel aan dit college lopen. In tegenstelling tot de hoofdstroomcolleges, waarin de meer algemene, formalistische theorie behandeld wordt, is dit nevenstroomcollege meer object-gecentreerd.

Bedoeling en nut van het college :

1) Informatie over eigenschappen en gedrag der materie, die het object van experimenteel onderzoek vormt ;
2) demonstratie van toepassing van theoretische principes en algemene wetten ;
3) basis voor aangrenzende disciplines, zoals chemie en astrofysica ;
4) basis voor technische toepassingen, zoals gasontladingsbuis en transistor.

Onderwerpen der "Structuur der Materie": vaste-stoffysica, atoom-en molecuulfysica, kernfysica en fysica der elementaire deeltjes. Er zijn vertakkingen naar andere disciplines (technologie, chemie, reactorkunde, plasmafysica, enz.). Zowel de opbouw (structuur) der beschouwde deeltjes, als hun onderlinge wisselwerking (interactie) zullen worden besproken.

Opmerking : Er bestaan analogieen in de structuur van en de interacties tussen objecten op verschillende niveaus. Bijv. het schillenmodel in de kernfysica en in de atoomfysica ; „elektronenbanen" in het atoom en de Keplerbanen ; kernreacties en chemische reacties.

Hoofdindeling van het college :

Deel I (1ste jaar) : atomen en moleculen, inclus. straling.
Deel II (2de jaar) : vaste stof, inclus. diëlectrica, magnetisme, stroomgeleiding ; kernfysica en elementaire deeltjes.

§1

Onderverdeling Deel I van het college :

Hst. 1. Inleiding ;

Hst. 2. Processen en evenwichten, inclus. straling;

Hst. 3 Atoomstructuur en atoomspectra ;

Hst. 4 Molecuulstructuur en molecuulspectra.

Toelichting : Het betreft hier het gedrag van deeltjes in de gasfase (bijv. een plasma of een bundel moleculen of electronen in een ijl gas). Hst. 2 bevat enkele elementen uit de statistische fysica,die later in de hoofdstroom algemener gefundeerd zullen worden. Gebruik wordt gemaakt van enkele begrippen en wetten uit de Quantummechanica en de Klassieke Mechanica op niet-relativistische basis. Bij de quantitatieve bespreking van de opbouw en het gedrag der materie worden alleen Coulomb- en Lorentzkrachten beschouwd.

De historische lijn in de ontwikkeling der atoomtheorie werd niet gevolgd. De beschikbare tijd is daarvoor te kort, terwijl anderzijds een groot aantal, didactisch uitstekend geschreven leerboeken (bijv. G.F. Lothian, "Electrons in Atoms") voor zelfstudie daartoe ter beschikking staan.

Zoals vanzelf spreekt, komen in dit object-gecentreerde college ook experimentele methoden en resultaten (globaal) ter sprake.

Raadpleging van literatuur.

In het college wordt frequent verwezen naar de syllabi van de volgende hoofdstroomcolleges :

1) "Inleiding tot de moderne natuurkunde" (H.G. van Bueren, 1970). (Afkorting IMN).

2) "Klassieke Mechanica" (H. Nauta, 1970) (KM).

3) "Inleiding tot de quantummechanica" (M.Veltman, 1971) (IQM).

Als leiddraad wordt zoveel mogelijk gevold het boek :

4) M. Alonso en E.J. Finn "Fundamental University Physics", Part 1 en Part 2 uit Volume III "Quantum and statistical physics", Addison-Wesley, 1969. Afgekort : AF.

(Een nederlandse vertaling van Part 1 uit Volume III verschijnt begin 1971 onder de titel: "Fundamentele Natuurkunde", Deel 4 : "Quantumfysica", bij Agon-Elsevier, Amsterdam).

Verder aanbevolen literatuur :

5) G.F. Lothian "Electrons in Atoms", Butterworths, 1963.
6) K.H. Hellwege "Einführung in die Physik der Atome", 3 Aufl., Springer, 1970.
7) R.W. Christy en A. Pytte "The structure of matter: an introduction to modern physics". Benjamin,1965.
8) R.L. Sproull "Modern physics", 2 ed., Wiley, 1966.
9) W. Finklenburg "Einführung in die Atomphysik", 6. Aufl., Springer, 1958.
10) R.P. Feynman, R.B. Leighton en M. Sands "The Feynman lectures on physics", Vol. I en III, Addison-Wesley, 1964, 1965.

Doel van dit Compendium is het verschaffen van een overzicht en inventaris der behandelde onderwerpen. De belangrijkste wetten en resultaten worden erin kort geformuleerd, echter zonder volledige tekst en uitleg. Onderwerpen, die geheel aan de hand van het boek van Alonso-Finn worden behandeld, zijn in dit compendium alleen als titel met paragraafverwijzing, enz., opgenomen ; verwijzingen naar de nederlandse uitgave zijn tussen [ ] geplaatst, wanneer deze verschillen van de engelse uitgave. Enkele onderwerpen (vooral uit Hst. 2), waarvoor verwijzing naar een geschikt leerboek op aangepast niveau niet eenvoudig bleek, zijn in dit compendium uitvoeriger weergegeven. Tussen accoladen { } aangegeven literatuur-verwijzingen zijn slechts facultatief bedoeld.

Hst. 2. PROCESSEN EN EVENWICHTEN (INCLUS. STRALING).

Alvorens in Hst. 3 en Hst. 4 de structuur der atomen en moleculen (berustend op intra-moleculaire wisselwerking tussen de electronen en kern(en) binnen het deeltje) te beschouwen, behandelen wij hier eerst de externe of inter—moleculaire wisselwerking tussen twee of meer deeltjes bij botsingen en reacties. Wij sluiten hierbij ook stralingsprocessen in en vatten het foton ook als een "deeltje" op, dat uitgewisseld kan worden. Bij de behandeling in dit hoofdstuk wordt de interne structuur der deeltjes niet nader gespecificeerd. Quantumstatistiek wordt niet (expliciet) gebruikt. De deeltjes, atomen en moleculen, worden hier als vrij (in de gasfase) verondersteld.

2A. Algemene uitgangspunten.

1) Bij de wisselwerking tussen straling en materie treedt quantisatie van de stralingsenergie op. Het foton gedraagt zich als een deeltje met energie : $E = h\nu = \hbar\omega$, en impuls : $p = h/\lambda = \hbar k$ ($k = 2\pi/\lambda$).
Dit verklaart het Compton-effect : valt op een vrij, rustend electron monochromatische straling (λ), dan is de golflengte (λ') der onder hoek ϑ verstrooide straling gegeven door : $\lambda' - \lambda = \lambda_c\ (1 - \cos\vartheta)$ met $\lambda_c = (h/m_e c)$. Dit volgt uit toepassing van behoud van totale energie en impuls bij de "botsing" tussen foton en electron. (Daarnaast treedt ook nog de klassieke Rayleighverstrooiing op met $\lambda' = \lambda$).

Litt. {IMN p. 104-5}; AF form. (1.19) en (1.27) en eerste helft § 1.6; {Lothian p. 52.}

2) Atomen en moleculen bezitten translatie-energie en inwendige-energie. De inwendige energie, behorend bij discrete stationnaire toestanden, is gequantiseerd (E_i met $i = 0,1,2,\ldots$; E_o (grondtoestand) wordt soms als nulpunt der inwendige energie genomen). Onderscheid: rotatie-, vibratie-, en electronenexcitatie-energie (zie Hst. 3 en 4). De energie wordt vaak in electronvolt (eV) uitgedrukt (zie AF, tabel A-4).
Hebben meerdere toestanden dezelfde energie, dan spreekt men van een ontaarde energietoestand. De ontaardingsgraad of het statistisch gewicht is het aantal dezer toestanden en wordt door g_i voorgesteld (zie ook § 3C).

Litt. AF: § 1.7 tot aan Voorbeeld 1.6.

3) Overgangen tussen (discrete en/of continue) energietoestanden kunnen optreden door botsing of straling, onder behoud van totale energie, impuls en impulsmoment.

Botsingsprocessen, waarbij verschillende vormen van energie in elkaar omgezet worden (bijv. translatie-energie in inwendige energie), heten inelastisch.

Litt. KM, passim.

(In)elastische botsingen treden op ten gevolge van wisselwerkingskrachten tussen de deeltjes, die op kortere ("atomaire") afstand merkbaar worden. Conservatieve wisselwerkingskrachten worden door een interactie-potentiaal $U(r)$ als functie van de afstand r beschreven. Er bestaan verschillende soorten krachten, beschreven door verschillende $U(r)$ functies. Stralingsprocessen ontstaan door interactie met het electromagnetische veld (hier niet verder behandeld).

Litt. {Werkcollege IMN p. 8; Coll. IMN p. 26 (en p. 29).}

4) Tengevolge van hun eindige levensduur τ zijn discrete excitatietoestanden niet oneindig scherp op grond van de onzekerheidsrelatie van Heisenberg: $\Delta E.\tau \simeq \hbar$. De waarde van τ wordt door inelastische botsings- en stralingsprocessen bepaald.

Litt. Werkcollege IMN p. 15.

5) Alle processen, op microscopische schaal beschouwd, zijn omkeerbaar (principe der microscopische omkeerbaarheid).

Litt. KM p. 34.

2B. Soorten van processen.

Indeling naar effect:

α) botsing { α-1) elastische; α-2) inelastische }

β) reactie { β-1) ionisatie-reactie; β-2) chemische reactie }

γ) stralingsproces.

Voorbeelden:

α-1)	elastische verstrooiing van electronen:	$e^- + He \rightarrow e^- + He$	(1)
α-2)	botsingsexcitatie	$\underset{\sim}{e^-} + He \rightarrow e^- + He^*$	(2)
		$N_2^\dagger + Na \rightarrow N_2 + Na^*$	(3)
β-1)	botsings- of stootionisatie	$\underset{\sim}{e^-} + He \rightarrow e^- + He^+ + e^-$	(4)
β-2)	chemische dissociatie	$\underset{\sim}{e^-} + O_2 \rightarrow e^- + 2O$	(5)
	chemische uitwisseling	$H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$	(6)
γ)	foto-excitatie	$h\nu_d + Na \rightarrow Na^*$	(7)
	foto-ionisatie	$h\nu_c + Na \rightarrow Na^+ + e^-$	(8)
	foto-dissociatie	$h\nu_c + NaCl \rightarrow Na + Cl$	(9)

Legenda: $\underset{\sim}{e^-}$ = snel electron; † geëxciteerd molecuul; * = geëxciteerd atoom; ν_d = straling met discrete fequentie; ν_c = straling met continu verdeelde frequentie.

Litt. ad γ) : AF § 1.9 tot formule (1.41).

Wegens de microscopische omkeerbaarheid komen alle bovengenoemde processen ook in omgekeerde richting voor (bijv. stralingsrecombinatie (8a) en (9a) naast (8) en (9); foton-emissie (7a) naast foton-absorptie (7); uitdovingsbotsing (3a) naast (3)).

Verschillende processen kunnen in een bepaald milieu successievelijk en/of parallel optreden.

Men kan processen ook indelen naar het aantal deeltjes in de begintoestand ("reactanten").

Men onderscheidt verder botsingen van de eerste en tweede soort (bijv. (2) resp. (2a)), en endotherme en exotherme reacties (bijv. (9) en (9a)). Botsingen van de 1e soort leiden tot excitatie; die van de 2e soort tot (stralingsloze) de-excitatie van een aangeslagen deeltje.

2C. Demonstratie van enkele processen.

1) Proef van Franck en Hertz Litt. AF fig. 1-17 en 1-18 .

2) Optische aanslag van edelgas door versnelde electronen.

3) Resonantiefluorescentie van Na-damp.
Deze proeven bewijzen tevens het bestaan van discrete excitatie-toestanden.

2D. Algemene condities voor optreden van een proces.

Consequenties van behoud van totale energie en impuls:

1) Bij inelastische 2-deeltjesbotsingen kan ten hoogste $\frac{1}{2}\mu\, v^2_{rel}$ (μ = gereduceerde massa; v_{rel} = relatieve snelheid) aan translatieenergie in inwendige energie omgezet worden.
Dus conditie voor een excitatie-proces of reactie:

$$\frac{1}{2}\,\mu\, v^2_{rel} \geq W,$$

waarin W = de benodigde excitatie-energie, enz., is.

Litt. KM p. 59.

§ 2D

2) Bij elastische 2-deeltjesbotsingen wordt slechts een klein deel der translatie-energie overgedragen, als de massa's der deeltjes sterk ongelijk zijn. Dit volgt uit de klassieke mechanica.

3) Een recombinatieproces van 2 atomen of van een ion en een elektron is niet mogelijk zonder dat de recombinatie-energie (ten dele) als straling wordt uitgezonden of aan een derde partner wordt overgedragen (stabilisatie). Anders valt het recombinatieproduct wegens te hoge inwendige energie weer uiteen.

4) Bij stralingsovergangen tussen discrete energietoestanden geldt:

$$h\nu_d = \left| E_i - E_f \right|$$

(vgl. de formule van Bohr bij atoomspectra).

Opmerking: Rekening houdend met de impuls van het foton geldt echter bij emissie exakter:

$$(h\nu_d)_E = (E_i - E_f)\left(1 - \frac{E_i - E_f}{2Mc^2}\right)$$

en bij absorptie:

$$(h\nu_d)_A = (E_f - E_i)\left(1 + \frac{E_f - E_i}{2Mc^2}\right).$$

Zelfabsorptie was dan niet mogelijk: $(\nu_d)_E \neq (\nu_d)_A$; dit terugstoot-effekt is echter bij optische spectra verwaarloosbaar t.o.v. de natuurlijke lijnbreedte t.g.v. de onzekerheidsrelatie van Heisenberg (zie § 2A sub 4 met τ = optische levensduur).

Litt. AF, Voorb. 1.6, en Voorb. 1.10.

Opmerking: Andere oorzaak van lijnverbreding is het Doppler-effekt.

Litt. AF, vrgstuk 1.53 (alleen in engelse uitgave).

Bij foto-ionisatie of foto-dissociatie geldt:

$$h\nu_c \geq E_{ion.} \text{ resp. } E_{diss.} \quad \text{(grenscontinuum; absorptiekant).}$$

Litt. AF, vrgstuk 1.29 [1.14].

Verder bestaan er nog selectieregels, die de mogelijkheid van een stralingsovergang of omzetting beperken (zie ook Hst. 3 en 4). Zij hoeven niet steeds streng te gelden. Bij botsingsprocessen speelt ook het behoud van het totale impulsmoment vaak nog een belangrijke rol. Selectieregels worden in dit college niet afgeleid.

§2E

2E. Algemene karakterisering van de waarschijnlijkheid van een proces.

1) Eén-deeltje proces, bijv. spontane emissie: $M^* \to M + h\nu$.

(Optische) overgangswaarschijnlijkheid (per sec) = A.

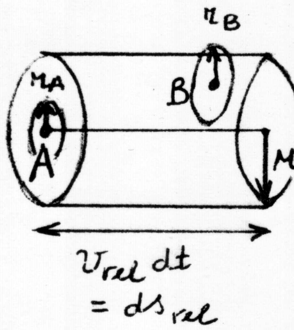
Dus $dN^* = - N^* A dt$ en $N^*(t) = N^*(0)e^{-At}$

(N^* = aantal geëxciteerde deeltjes op tijd t).

Optische levensduur van het excitatieniveau: $\tau_{opt.} \equiv A^{-1}$. Men heeft daarnaast de halveringstijd, $\tau_{\frac{1}{2}}$. A is karakteristiek voor de overgang (evenals λ). Voor $t = \tau_{\frac{1}{2}}$, is $N^*(t) = \frac{1}{2}N^*(0)$.

Aantal geproduceerde fotonen in interval t, t + dt is: AN^*dt.

2) Twee-deeltjes proces, bijv. botsing tussen 2 bollen A en B (straal r_A, r_B).



Kans op botsing van gegeven deeltje A met een willekeurig deeltje B in interval dt is gelijk aan kans op een deeltje B binnen cylinder met as door A, lengte $v_{rel}dt$ en straal $(r_A + r_B)$:

$\pi(r_A + r_B)^2 (v_{rel}dt)n_B = \pi(r_A + r_B)^2 ds_{rel} n_B$

(n_B = gemiddeld aantal deeltjes B per volumeneenheid).*

Men kan de deeltjes B ook als "schietschijven" voorstellen met oppervlak $\sigma \equiv \pi(r_A + r_B)^2$. Treft de bewegingslijn van het middelpunt van A zo'n schijf, dan vindt er een botsing plaats. Dus botsingskans in dt is $\sigma v_{rel} dt\, n_B$.

Men definieert analoog het algemene begrip: werkzame doorsnede, σ_i, van 2-deeltjes proces (i) door te stellen, dat de kans dat een deeltje A, met relatieve snelheid v_{rel} t.o.v. B, in dt een proces (i) ondergaat, per definitie gelijk is aan:

$$\sigma_i v_{rel} dt n_B.$$

Gemiddelde tijdsduur, τ, tussen twee opeenvolgende botsingen (processen) van gegeven deeltje A met 'n willekeurig deeltje B is gegeven door:

$$\tau^{-1} = \sigma v_{rel} n_B.$$

Immers τ^{-1} is het gemiddeld aantal botsingen per sec (dt = 1).

Gemiddelde vrije weglengte van deeltje A t.a.v. botsing (proces) met B is gemiddelde weg, λ_A, die A (met snelheid v_A) aflegt vòòr 'n bosing met B optreedt:

$$\lambda_A = \tau v_A = (\sigma n_B)^{-1} (v_A/v_{rel}).$$

---

* Immers, als de afstand der middelpunten van A en B de waarde $(r_a + r_b)$ nadert, treedt botsing op. De kans om B in 'n volume-element dV aan te treffen, is $n_B dV$.

Als $v_B \ll v_A$ (v_A = snelheid van A, enz.), dan is:

$$\lambda_A \approx 1/(\sigma n_B).$$

Als in een gasmengsel zowel A als B een thermische snelheidsverdeling hebben, geldt voor de gemiddelde vrije weglengte van 'n willekeurig deeltje A, na vervanging van v_A door $\sqrt{\overline{v_A^2}}$ en v_{rel} door $\sqrt{\overline{v_{rel}^2}}$, t.g.v. de equipartitiewet: $\frac{1}{2}m_A\overline{v_A^2} = \frac{1}{2}\mu\overline{v_{rel}^2}$ (hier niet bewezen):

$$\lambda_A = (\sigma n_B)^{-1}\,(\mu/m_A)^{\frac{1}{2}}$$

(μ = gereduceerde massa).
In deze formule is aangenomen, dat σ niet van v_{rel} afhangt (zoals bij botsingen tussen "harde bollen"). Dit is echter in het algemeen niet het geval.

Litt. {Feynman I, p. 43-3 en fig. 43-1};
{Sproull, p. 42-43};
{Christy, p. 101-102, fig. 6-7}.

Toepassing I: verzwakking van mono-energetische elektronenbundel in stilstaand gas (B) t.g.v. (enkelvoudige) verstrooiing.

Zij $I_{el}(x)$ de stroom van (niet verstrooide) elektronen als functie van afgelegde weglengte x in gas.

Men heeft : $dI_{el}(x) = -\sigma n_B dx I_{el}(x)$

dus : $I_{el}(x) = I_{el}(0)e^{-\sigma n_B x} = I_{el}(0)e^{-x/\lambda}$

Detectorstroom: $I_{el}(L) = I_{el}(0)e^{-L/\lambda}$, als L totaal afgelegde weg is.

Toepassing II: absorptie van monochromatische stralingsbundel in medium; Wet van Beer.

Zij σ_{abs} de werkzame doorsnede voor absorptie van fotonen door deeltjes met concentratie n in medium met dikte L. Voor de intensiteit $I(x)$ der stralingsbundel als functie van de doorlopen lichtweg x in het medium geldt zelfde formule als boven voor $I_{el}(x)$. Dus:

$$I(L) = I(0)e^{-\sigma_{abs} nL} \equiv I(0).10^{-aL} \quad \text{(Wet van Beer)}$$

waarin a = absorptie-coëfficiënt,
a/concentr. = soortelijke absorptiecoëfficiënt,
aL = extinctie,
$I(L)/I(0)$ = transmissiefactor (T),
$1-T$ = absorptiefactor (α).

§2E

In het algemeen hangt a nog van de fekwentie af (absorptie-spectrum).

Litt: {Alkemade-Hoogenboom-Smit: "Inleiding tot fysische meetmethoden", p. 113.}

Als deeltje A verschillende specifieke processen (i) met deeltje B ondergaat, definieert men:

σ_i = partiële werkzame doorsnede,

en $\sigma_{tot} = \sum_i \sigma_i$ = totale werkzame doorsnede.

De differentiële werkzame doorsnede, σ_{dif}, karakteriseert de waarschijnlijkheid, dat de bewegingsrichting van A t.g.v. een botsing (proces) met B over een hoek tussen α en (α + dα) wordt afgebogen. Hierbij is dα op bepaalde wijze genormeerd (hier niet behandeld).

De hoek van afbuiging is in het z.g. laboratoriumstelsel anders als in het zwaartepunts- of relatieve stelsel.

Litt. {Christy, p. 103, fig. 6-9.}

Voor kernfysische processen gelden overeenkomstige definities.

Men noemt de werkzame doorsnede voor een bepaald excitatie- of ionisatieproces, als functie van de (relatieve) snelheid of translatie-energie, de aanslag- of ionisatiefunctie.

Reactie-snelheid R is het aantal reacties (processen) per sec en per volume-eenheid. Voor 2-deeltjes processen heeft men:

$$R(v) = \sigma v n_A n_B \equiv k(v) n_A n_B,$$

als de relatieve snelheid van A en B een gegeven waarde v heeft.

Als A en B een thermische snelheidsverdeling hebben, geldt:

$$R(T) = (\overline{\sigma v}) n_A n_B \equiv k(T)\, n_A n_B$$ na middeling over v,

waarin R en k nu een functie van de temperatuur T zijn. Men noemt k de reactie-snelheids-constante.

2F. **Bepaling van de waarschijnlijkheid van een proces: relaxatie.**

Voorbeelden:

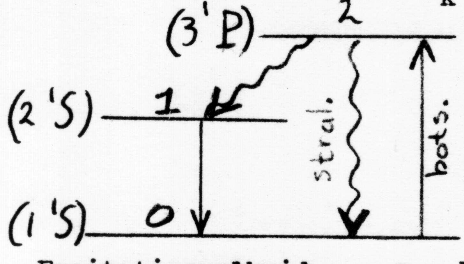
1) Meting σ_{tot} uit mono-energetische bundel-transmissie I(L)/I(0) in ijl gas (zie Toepassing I, § 2E).

2) Meting σ_{dif} uit bundel-verstrooiing onder bepaalde hoek.

3) Meting aanslagfunctie $\sigma_{exc}(E_k)$ bijv. voor:

$$e^- + He \rightarrow e^- + He^*,$$

uit lichtemissie in ijl He-gas, waardoor mono-energetische electronenbundel loopt. E_k is kinetische energie van het electron.



Aanslag 0 → 2 wordt gevolgd door lichtemissie 2 → 1 èn 2 → 0 met overgangswaarschijnlijkheid A_{21} en A_{20}. Stel: n_0, n_1, n_2 is aantal He-atomen in toestand 0, 1, 2 per cm^3. $J_{el}/e = n_e v_e$ = aantal electronen dat per sec en per cm^2 door het gas loopt (J_{el} = stroomdichtheid; e = electron lading; n_e = electronconcentr.; v_e = electronsnelheid).

Excitatiesnelheid = $n_0 \sigma_{exc} J_{el}/e$ (per sec, per cm^3). (1)

De-excitatiesnelheid = $n_2(A_{21} + A_{20}) = n_2 A_{21}(1 + A_{20}/A_{21})$. (2)

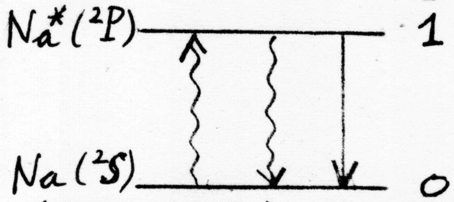
Meting van stralingsstroom bij λ_{21} en gelijkstelling: excitatiesnelheid = de-excitatiesnelheid in de stationaire toestand, levert σ_{exc} bij bekende n_0, J_{el} en A_{20}/A_{21}.

Opmerking. Uit (1) = (2) volgt in de stationaire toestand:

$$n_2/n_0 = \sigma_{exc}(J_{el}/e)/(A_{21} + A_{20}).$$

Het blijkt dat $n_2/n_0 \ll 1$ (en $n_1/n_0 \ll 1$). Dus n_0 is uit totale He-druk te bepalen.

4) Meting van werkzame doorsnede voor uitdovingsbotsingen uit fluorescentie-rendement voor: $Na^* + N_2 \rightarrow Na + N_2^*$.



Na-damp in vaatje met N_2-gas wordt geëxciteerd door bestraling met Na-lamp. Geëxciteerde Na^*-atomen verliezen energie door uitstraling (fluorescentie) of botsing. Verwaarloos andere (de-)excitatieprocessen.

§2G

$\Phi_{fluor.}$ = als fluoresc. uitgezonden stralingsstroom per cm^3; $\Phi_{abs.}$ = geabsorbeerde stralingsstroom per cm^3.

Fluorescentie-rendement : $Y \equiv \Phi_{fluor.} / \Phi_{abs.}$

In stationaire toestand: $\Phi_{abs.} = (h\nu)n_1(A + kn_{N_2})$ (erg per cm^3 en per sec)

en: $\Phi_{fluor.} = (h\nu)n_1A$ (erg per cm^3 en per sec).

Dus: $Y = A/(A + kn_{N_2})$.

Als Y gemeten is, A en n_{N_2} bekend zijn, dan is k te bepalen.

5) Meting vervalsnelheid uit relaxatie-effect.

Geval van voorbeeld 4), maar nu met pulsexcitatie op $t = 0$.

Voor $t > 0$: $\frac{dn_1}{dt} = -n_1(A + k')$ (met $k' \equiv kn_{N_2}$).

Dus: $n_1(t) = n_1(0)e^{-(A + k')t}$.

Bepaling van $(A + k')$ uit helling van grafiek: $\ln n_1(t)$ als functie van t.

Relaxatietijd = (vervalsnelheid)$^{-1}$ = $(A + k')^{-1}$.

Litt. {KM, p. 32.}

2G. Maxwell-Boltzmannverdeling in thermodynamisch evenwicht.

Zij T thermodynamische of absolute temperatuur (in Kelvin).

Continue verdeling van translatiesnelheid in evenwicht (Maxwell-verdeling) (hier niet afgeleid):

$$f_1(v_x,v_y,v_z)dv_xdv_ydv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_xdv_ydv_z \qquad (1a)$$

$$f_2(v)dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \qquad (1b)$$

$$f_3(E_k)dE_k = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \sqrt{E_k}\, e^{-E_k/kT} dE_k \qquad \text{met } E_k = \tfrac{1}{2} mv^2 \qquad (1c)$$

Men berekent hieruit: $\frac{1}{2} m\overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$ (equipartitie) (hier niet bewezen).

Litt. {IMN, p. 83 en 89}
{AF, vgl. (10.44) en (10.45); fig. 10-5 en 10-6; voorbeelden (10.7), (10.8) (alleen in engelse uitgave).}

$\bar{v} < \sqrt{\overline{v^2}}$

§2H

Evenwichtsverdeling voor bezetting van discrete energietoestanden in atoom of molecuul (Boltzmann-verdeling) (hier niet afgeleid):

$$f(E_i) = \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{\sum_{j=0}^{\infty} g_j e^{-E_j/kT}} = \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{Z(T)} \qquad (2)$$

met E_i = energie van ide toestand ($i = 0, 1, 2....$) en g_i = gewichtsfactor. Z heet de toestandsom.

Litt. {IMN, p. 83,}
{AF, form. (10.22) en (10.23); fig. 10-3; voorbeeld 10.4 (alleen in engelse uitgave).}

2H. Toepassing van principe van gedetailleerd evenwicht op botsingsprocessen.

Principe van gedetailleerd evenwicht: in een systeem in thermodynamisch evenwicht komt elk micro-proces en het omgekeerde proces gemiddeld per sec even vaak voor. Een microproces is een proces, waarbij de (relatieve) beginposities en de beginsnelheden zowel als de aanvankelijke inwendige toestand van elk deeltje gespecificeerd zijn.

Gedetailleerd evenwicht geldt in thermodynamisch evenwicht bij temperatuur T ook na middeling over alle begin- en eindtoestanden der beschouwde deeltjes volgens de Maxwell-Boltzmann-verdeling. Men heeft dus bijvoorbeeld voor de snelheden van de processen:

$$N_2 + Na \rightleftarrows N_2 + Na^*$$

de betrekking: $k_+(T) n_{N_2} n_{Na} = k_-(T) n_{N_2} n_{Na^*}$

waarin k_+ en k_- de temperatuurafhankelijke reactiesnelheidsconstante naar rechts, resp. naar links voorstellen. Deze gelijkheid geldt onafhankelijk van het eventueel gelijktijdig optreden van andere (de-)excitatieprocessen voor Na. Er geldt dus in evenwicht volgens de Boltzmann-formule:

$$\frac{k_+(T)}{k_-(T)} = \frac{n_{Na^*}}{n_{Na}} = \frac{g^* e^{-E^*/kT}}{g_o} .$$

Deze laatste relatie geldt ook nog, wanneer de relatieve bezetting van het Na-excitatieniveau niet aan de Boltzmann-formule voldoet, mits de verdeling over de overige vrijheidsgraden der inwendige energie en translatie-energie aan de Maxwell-Boltzmann-formule bij de beschouwde $\underline{T}$ beantwoordt; meting van k_+ in het hier beschouwde niet-evenwichtsgeval levert dan via deze relatie een waarde van k_- op.

2I. Stralingswet van Planck en thermische straling.

Spectrale stralingsdichtheid u_ν (of u_λ) = stralingsenergie per volume-eenheid en per frequentie-eenheid (of golflengte-eenheid) bij continue verdeling van de straling over (een deel van) het spectrum.

In thermodynamisch evenwicht (bijv. binnen een afgesloten oven met temperatuur $\underline{T}$) geldt volgens de stralingswet van Planck (hier niet afgeleid):

$$u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT}-1} \quad \text{(erg per cm}^3 \text{ en per Hz).}$$

Litt. AF, §1.3 en fig. 1-5.
{IMN, pag. 89.}

Hieruit volgt de Verschuivingswet van Wien:

$$\lambda_m T = \text{constant } (= 0{,}20\ hc/k).$$

Litt. AF, Voorbeeld 1.3.
{IMN, p. 90.}

Benadering voor hoge frequenties: Wet van Wien:

$$u_\nu \approx \frac{8\pi h\nu^3 e^{-h\nu/kT}}{c^2}$$

en voor lage frequenties: Wet van Rayleigh-Jeans:

$$u_\nu \approx \frac{4kT\nu^2}{c^2} . \qquad \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3}$$

<u>Spectrale stralingsstroom</u>, die door gaatje met oppervlakte <u>O</u> in de wand der oven ("<u>zwarte straler</u>") binnen een (nauwe) kegel met ruimtehoek <u>dΩ</u> (steradialen) in de richting van de normaal naar buiten treedt, is

$$d\Phi_\nu = cu_\nu O \,(d\Omega/4\pi). \qquad (1)$$

Geïntegreerd over een ruimtehoek 2π sterad. geeft dit:

$$\Phi_\nu = \tfrac{1}{4}cu_\nu O = \frac{2\pi h\nu^3 O}{c^2}\,\frac{1}{e^{h\nu/kT}-1} \quad \text{(erg per sec en per Hz)}. \qquad (2)$$

Voor de afleiding van formules (1) en (2) zie <u>Appendix A</u>.

<u>Geïntegreerde stralingsstroom</u> van "zwarte straler" over het hele spectrum en over 2π sterad.:

$$\Phi = \int_0^\infty \Phi_\nu d\nu = \sigma T^4 O \quad \text{(erg per sec) (Wet van Stefan-Boltzmann)}. \qquad (3)$$

<u>Litt</u>. AF, Voorbeeld 1.4. (afleiding van form. (3)).

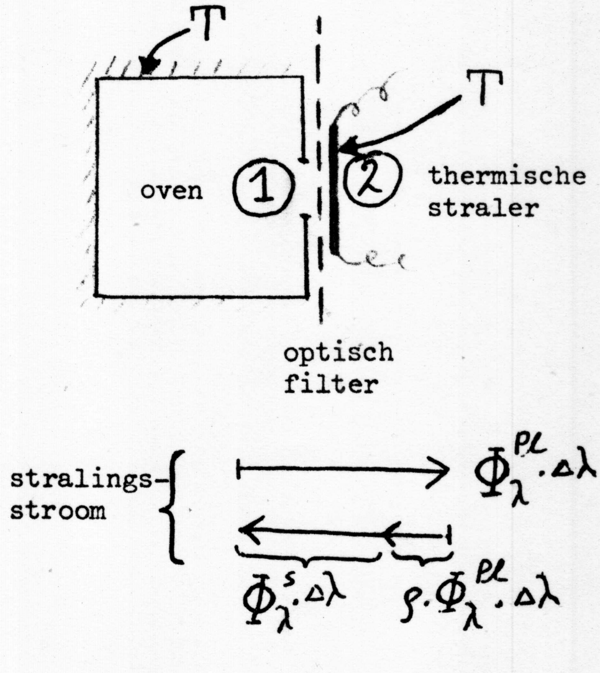
<u>Emissiefactor</u> ε(λ) van <u>thermische straler</u> is gedefinieerd door:

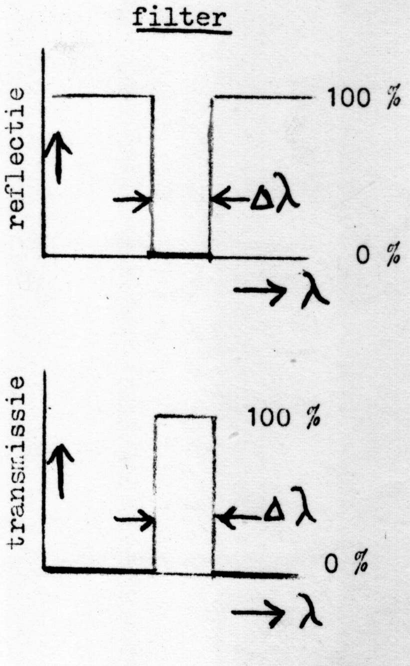
$$\varepsilon(\lambda) \equiv \Phi_\lambda^s \Delta\lambda \,/\, \Phi_\lambda^{Pl} \Delta\lambda,$$

waarin $\Phi_\lambda^s \Delta\lambda$ de uitstraling van de thermische straler binnen Δλ en $\Phi_\lambda^{Pl} \Delta\lambda$ de overeenkomstige uitstraling van een zwarte straler volgens de Wet van Planck bij de zelfde temperatuur <u>T</u> voorstelt.

<u>Wet van Kirchhoff</u>: ε(λ) = α(λ),

waarin α(λ) de <u>absorptiefactor</u> van de straler bij golflengte <u>λ</u> voorstelt (zie §2E).





Afleiding (zie figuur): in thermodynamisch evenwicht geldt: stralingsstroom $1 \rightarrow 2 = 2 \rightarrow 1$. Dus:

$\Phi_\lambda^{Pl}\Delta\lambda = \Phi_\lambda^{s}\Delta\lambda + \rho(\lambda)\Phi_\lambda^{Pl}\Delta\lambda$, waarin reflectiefactor $\rho(\lambda) \equiv 1 - \alpha(\lambda)$.

Dus: $\Phi_\lambda^{Pl}(1-\rho(\lambda)) = \Phi_\lambda^{s}$

of: $\Phi_\lambda^{s} = \alpha(\lambda)\Phi_\lambda^{Pl}$.

Dus: $\varepsilon(\lambda) \equiv \Phi_\lambda^{s} / \Phi_\lambda^{Pl} = \alpha(\lambda)$.

2J. Toepassing van gedetailleerd evenwicht bij stralingsprocessen. Geïnduceerde emissie. Lasers.

Beschouw gas van atomen met twee energietoestanden (1 en 2) in oven met temperatuur T (thermodynamisch evenwicht).
Volgens Boltzmannverdeling: $n_2/n_1 = (g_2/g_1)e^{-h\nu/kT}$, als ν = frequentie van optische overgang $1 \rightarrow 2$ ($h\nu = E_2 - E_1$). Wegens gedetailleerd evenwicht: excitatie door foton-absorptie = de-excitatie door foton-emissie. De-excitatie geschiedt behalve door spontane emissie, ook door geïnduceerde emissie volgens:

$$h\nu + M^* \rightarrow h\nu + M + h\nu.$$

Dus:

$$\underset{\text{(abs.)}}{B_{12}u_\nu n_1} = \underset{\text{(spont. em.)}}{A_{21}n_2} + \underset{\text{(geïnduc. em.)}}{B_{21}u_\nu n_2} \qquad \text{(per sec en per cm}^3\text{)}.$$

Invullen van n_2/n_1 volgens Boltzmann en u_ν volgens Planck geeft:

$$\frac{B_{21}}{B_{12}} = \frac{g_1}{g_2} \quad \text{en} \quad \frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}.$$

Litt. AF, voorb. 13.5 (alleen in engelse uitgave);
{Feynman I, p. 42-9/10.}

§27

Definitie oscillatorsterkte voor absorptie: (historisch ingevoerd om klassieke theorie in overeenstemming met quantumtheorie te brengen):

$$f_{12} \equiv B_{12}\, hmc/\lambda\pi e^2 \qquad (m = \text{massa van electron}).$$

Voordeel: f is dimensieloos. Voor sterke lijnen: $f \approx 1$.

Verhouding: $\dfrac{\text{spontane emissie}}{\text{geïnduc. emissie}} = \dfrac{A_{21}n_2}{B_{21}u_\nu n_2} = e^{h\nu/kT}-1$ in evenwicht.

Litt. AF, form. (13.22) (alleen in engelse uitgave).

Geïnduceerde emissie is coherent; spontane emissie incoherent.

Litt. AF, voorb. 13.5 (alleen in engelse uitgave).

Toepassing bij maser en laser ("microwave, resp. light amplification by stimulated emission of radiation").

Stralingsstroomdichtheid in x-richting: J(x) (erg per sec en per cm^2).

$$dJ(x) = (h\nu)\,(\underbrace{-n_1u_\nu B_{12}}_{\text{(abs.)}} + \underbrace{n_2u_\nu B_{21}}_{\text{(geïnduc. em.)}})dx$$

met: $u_\nu = J/c\Delta\nu$ (spectrale breedte van straling $\Delta\nu >>$ breedte van atoomlijn).

Dus: $\dfrac{1}{J}\cdot\dfrac{dJ}{dx} = -\dfrac{h\nu}{c\Delta\nu}\,B_{12}\,(n_1-n_2\dfrac{g_1}{g_2})$, daar $B_{21} = \dfrac{g_1}{g_2}B_{12}$.

Bij Boltzmann-evenwicht is $n_2\dfrac{g_1}{g_2} << n_1$ voor optische overgangen

($h\nu >> kT$), dus verzwakking daar $(dJ/dx) < 0$.

Als door pomp-mechanisme $n_2 > (g_2/g_1)n_1$ gemaakt wordt, dan netto

stralingsversterking $(dJ/dx > 0)$!

Litt. AF, voorb. 13.6 (alleen in engelse uitgave).

2K. De Wet der Massawerking en de Saha-Wet.

1) Chemische reactie in evenwicht: $A + B \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftarrows}} C + D$.

Reactiesnelheid naar rechts $R_+ = k_+(T)n_A n_B$;

reactiesnelheid naar links $R_- = k_-(T)n_C n_D$.

Gelijkstelling in evenwicht:

$$\frac{n_C n_B}{n_A n_B} = \frac{k_+(T)}{k_-(T)} \equiv K(T) \qquad \text{(Wet der Massawerking).}$$

K(T) heet de evenwichtsconstante; deze hangt van T en van de aard der deeltjes (reactanten en producten), maar niet van hun concentraties af.

Uit te breiden tot reacties met willekeurig aantal reactanten en producten. Bijv. dissociatie-reactie:

$$(X +)AB \rightleftarrows (X +) A + B,$$

met $$\frac{n_A n_B}{n_{AB}} = K_d(T).$$

$K_d(T)$ heet dissociatieconstante en heeft zelfde dimensie en eenheid als de concentratie n. Als volume van reactievat bij behoud van aantal deeltjes verkleind wordt (of druk verhoogd wordt), verschuift het evenwicht naar links.

Voor dissociatiegraad $\alpha \equiv n_A/(n_A + n_{AB})$ geldt:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{K_d(T)}{n_{tot}},$$

als $n_{tot} \equiv n_A + n_{AB}$ en $n_A = n_B$.

Onafhankelijkheid van K(T) van de kinetiek der reactie volgt uit principe van gedetailleerd evenwicht. Beschouw bijv. een systeem in evenwicht, waarbij de dissociatie van O_2 op twee wijzen kan verlopen:

$X + O_2 \rightleftarrows X + 2\,O$

met $k_+/k_- = K$

$$\frac{R_+}{R_-} = \frac{k_+ n_X n_{O_2}}{k_- n_X (n_O)^2} = K \frac{n_{O_2}}{(n_O)^2}$$

$Y + O_2 \rightleftarrows Y + 2\,O$

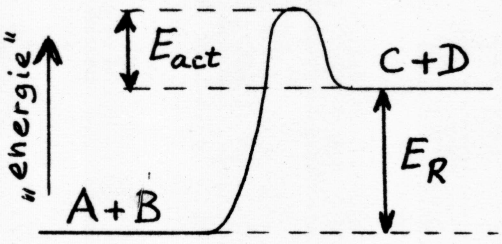
met $k'_+/k'_- = K'$

$$\frac{R'_+}{R'_-} = \frac{k'_+ n_Y n_{O_2}}{k'_- n_Y (n_O)^2} = K' \frac{n_{O_2}}{(n_O)^2}$$

Volgens gedetailleerd evenwicht moeten beide verhoudingen gelijk aan 1 zijn; dus:

$$K = K'.$$

Temperatuurafhankelijkheid van K(T). Het verloop der reactie kan beschreven worden als een verandering in de "energie" van het systeem (zie figuur; de precieze definitie van deze "energie" wordt in de Thermodynamica gegeven).



E_R = reactie-warmte die vrijkomt als 1 mol.C + 1 mol.D $\rightarrow$ A + B.

E_{act} = activatie-energie (= hoogte der barrière).

Voor verloop van reactie C + D $\rightarrow$ A + B moet E_{act} beschikbaar zijn (bijv. als vibratie- of translatie-energie van C en D in hun zwaartepuntsstelsel). De fractie van het aantal botsende moleculen, C en D, met tesamen voldoende energie is volgens Maxwell-Boltzmann bij benadering gegeven door:

$e^{-\frac{E_{act}}{kT}}$. De reactieconstante k_- bevat deze exponentiële factor. Evenzo bevat k_+ een factor: $e^{-(E_{act} + E_R)/kT}$.

Dus: $K(T) = k_+/k_- \;(:)\; e^{-E_R/kT}$.

Conclusie: K(T) hangt van E_R, niet van E_{act} af. De waarde van E_R wordt bepaald door de aard der deeltjes en hun begin- en eind-toestand; zij is onafhankelijk van de tussentoestand(en) tijdens de reactie.

§2K

Bij T-verhoging verschuift het evenwicht in de richting van de endotherme reactie.

Litt. {Feynman I, p. 42-7/8.}

2) Beschouw ionisatie als bijzonder soort dissociatiereactie:

$$A \rightleftarrows A^+ + e^-,$$

met E_{ion} = ionisatie-energie (analoog aan reactiewarmte).
In evenwicht geldt:

$$\frac{n_{e^-} n_{A^+}}{n_A} = K_{ion}(T)$$ (Wet van Saha),

waarin de ionisatieconstante $K_{ion}(T)$ weer onafhankelijk van de concentraties en van de kinetiek (stoot- of foto-ionisatie) is.
Deze constante bevat de factor:

$$e^{-E_{ion}/kT},$$

die in eerste instantie de T-afhankelijkheid van K beschrijft.

Men definieert de ionisatiegraad:

$$\gamma \equiv n_{A^+}/(n_{A^+} + n_A) \equiv n_{A^+}/n_{tot}.$$

Als plasma van atomen A neutraal is, geldt: $n_{A^+} = n_{e^-}$.

Dan: $$\frac{\gamma^2}{1-\gamma} = \frac{K_{ion}(T)}{n_{tot}}.$$

Als n_{tot} toeneemt of T afneemt, wordt de ionisatie teruggedrongen.

Litt. {Feynman I, p. 42-5/7.}
{IMN, p. 89.}

Conclusie: metingen in thermodynamisch evenwicht leveren alleen K(T) en daaruit E_{ion} op, maar geven geen informatie omtrent de reactiesnelheid of het verloop der reactie. Is echter k_+ (bij een verstoord evenwicht) gemeten, dan kan onder bepaalde condities k_- via $k_+/k_- = K$ door berekening gevonden worden (vgl. discussie in §2H). Omgekeerd kan in evenwicht de ionisatiegraad uit T berekend worden, zonder het gedetailleerde verloop der reactie (kinetiek) te kennen.

§2L

2L. Toepassing op evenwichtsberekeningen voor metaaldamp in vlam.

Stel vlamtemperatuur T = 2500 K ($kT \approx 0{,}2$ eV).
Stel totale Na-concentratie = 10^{10} atomen per cm^3.

1) Dissociatie: $NaCl \rightleftarrows Na + Cl$, met $E_{dis} = 4{,}2$ eV; $K_d(2500) = 9.10^{15} cm^{-3}$.
Dissociatiegraad α volgt uit (zie § 2K):

$$\alpha^2/(1-\alpha) = K_d(2500)/n_{tot} = 9.10^{15}/10^{10} = 9.10^5.$$

Dus practisch $\alpha = 1$: volledige dissociatie.

2) Ionisatie: $Na \rightleftarrows Na^+ + e^-$, met $E_{ion} = 5{,}1$ eV; $K_{ion}(2500) = 1{,}3.10^{10} cm^{-3}$.
Ionisatiegraad γ volgt uit (zie § 2K):

$$\gamma^2/(1-\gamma) = K_{ion}(2500)/n_{tot} = 1{,}3.10^{10}/10^{10} = 1{,}3.$$

Dus $\gamma \approx 0{,}66$ en $n_{Na} = (1-\gamma)n_{tot} = 3{,}4.10^9 cm^{-3}$.

3) Thermische stralingsintensiteit (zonder zelf-absorptie).

Na-D resonantielijn (eigenlijk doublet) met $E_1 = 2{,}1$ eV, $g_1 = 6$;
$g_o = 2$ en $\lambda = 589$ nm.

Relatieve bezetting van excitatieniveau volgens Boltzmann-formule (§ 2G):

$$n_1/n_{Na} = g_1 e^{-E_1/kT}/Z \approx (g_1/g_o).10^{-5040\, E_1/T} = 3.10^{-4,2} = 2.10^{-4}.$$

Stralingsstroom (§ 2F):

$$\Phi = n_1 A_{10}(hc/\lambda)\ V\ (\Omega/4\pi) \quad \text{(erg per sec)},$$

waarin V = waargenomen volume in vlam en Ω = ruimtehoek waaronder stralingsstroom waargenomen wordt; $A_{10} = 6{,}3.10^7 sec^{-1}$.

$$\Phi = (2.10^{-4})\ (3{,}4.10^9)\ (6{,}3.10^7)\ (3{,}4.10^{-12})\ V\Omega/4\pi = 145\ V\Omega/4\pi.$$

Stel: $V = 1\ cm^3$, $\Omega/4\pi = 0{,}1$, dan $\Phi = 14{,}5$ erg per sec $\approx 1{,}5.10^{-6}$W.

Informatie uit Φ-meting (voorbeelden):

1) Uit absolute Φ van één lijn:

als T, A_{10}, enz. bekend, dan n_{atoom} te vinden;

als T, n_{atoom}, enz. bekend, dan A te vinden;

als n_{atoom}, A_{10}, enz. bekend, dan T te vinden.

2) Uit Φ_1/Φ_2 voor 2 lijnen van 1 atoom:

als $(E_1 - E_2)$, T, enz. bekend, dan A_1/A_2 te vinden;

als $(E_1 - E_2)$, A_1/A_2, enz. bekend, dan T te vinden;

(z.g. 2-lijnen-methode van T-bepaling van Ornstein);

($E_1 \neq E_2$ verondersteld).

3) Uit Φ_1/Φ_2 voor 2 lijnen van 2 verschillende atomen:

Dit levert de verhouding van de atoomconcentraties, als A_1/A_2, enz., bekend zijn, en vice versa.

4) Uit helling van grafiek van ln (Φ/n_{atoom}) als functie van 1/kT volgt E_1.

5) De samenhang tussen stralingsintensiteit en atoom-concentratie wordt in de vlamspectroscopie toegepast voor de quantitatieve chemische analyse van elementen, zoals de alkali-metalen, die in vloeistofmonsters als zout zijn opgelost. Deze worden in de vlam op reproduceerbare wijze verstoven; de druppels en zoutkristallen verdampen snel, waarbij de atomaire Na-damp vrijkomt. De samenhang tussen de fotoëlectrisch gemeten stralingsintensiteit (in willekeurige eenheden) en de vloeistof-concentratie van het metaalzout geschiedt d.m.v. ijking met ijk-monsters.

Litt. {Alkemade-Hoogenboom-Smit, "Inleiding tot Fysische Meetmethoden", p. 108-111.}

§3A

Hst. 3. ATOOMSTRUCTUUR EN ATOOMSPECTRA.

3A. Inleiding.

Recapitulatie en correspondentie van algemene resultaten uit de klassieke mechanica ($1/r^2$-Wet) en quantummechanica (IQM, p. 47 ev.) betreffende de electronbeweging rond een kern:

Klassiek:	Quantummechanisch:
E (kin. + pot.) = const.	idem
E < 0 (continu): gebonden toestand	E_n < 0 (discreet; n = 1,2,....): gebonden toestand n = hoofdquantumgetal
E > 0 (continu): niet-gebonden toestand	idem
$\vec{L}$ (continu) = const. vector	l, m (discr.) = constant l = nevenquantumgetal m = magnetisch quantumgetal projectie
Bij gegeven E(< 0): $0 \leq L \leq \sqrt{\frac{\mu\gamma^2}{-2E}}$	Bij gegeven E_n: $0 \leq l \leq n - 1$ $\lvert\vec{L}\rvert = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar$. $L_z = m\hbar$.
$-L \leq L_z \leq +L$	$-l \leq m \leq +l$
Ellipsbaan met: E → lange as } baanvorm E en L → excentriciteit } baanvorm $\vec{L}$ → baanoriëntatie L (via centrifugale potentiaal**) → r_{min}.	$\lvert\psi\rvert^2$-verdeling met: n,l → radiële verdeling* l,m → hoek-verdeling* l → "indringing"**

Litt. (*) AF, fig. 3-11 t/m 13; (**) AF, tekst bij form. (3.19) en fig. 3-12 t/m 14.

$\psi(\vec{r}) = \begin{cases} \psi(-\vec{r}) \\ -\psi(-\vec{r}) \end{cases}$ pariteit. + even / − oneven

$\| \; (-1)^l$

§3B/C

3B. Quantisatie van energie en consequenties voor spectrum.

Atoom met 1 electron en kernlading Ze:

$$E_n = -\frac{RhcZ^2}{n^2} = -\frac{13{,}6\ Z^2}{n^2}\ \text{eV}$$ (E ≡ 0 gesteld voor electron op oneindig grote afstand in rust). De Rydberg-constante R is gegeven door:

$$R \equiv \frac{\mu e^4}{8\varepsilon_o^2 h^3 c}. \qquad \frac{R}{m_e c^2} = \frac{1}{2}\alpha^2.$$

n = hoofdquantumgetal. (n = 1, 2, 3 ....).

Litt. AF, formule (3.4) - (3.7); fig. 3.2.

Isotopie-effect op de Rydberg-constante wegens $\mu \simeq m_e(1 - \frac{m_e}{m_k})$.

Litt. AF, voorbeeld 3.2.

Spectrum: $h\nu = E_{n_1} - E_{n_2}$; spectrale series.

Litt. AF, formule (3.14), fig. 3-4; IQM, p. 45.

3C. Quantisatie van baanimpulsmoment en consequenties voor stralingsovergangen.

Quantisatie baanimpulsmoment: $|\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$.
Aanduiding van toestanden met nevenquantumgetal l = 0, 1, 2, ...
door: s, p, d, ...
Bij gegeven l, zijn er (2l + 1) verschillende componentwaarden L_z:

$L_z = m\hbar$, met: m = -l, -l + 1, -l + 2, ..., l.

D.w.z. er zijn (2l + 1) oriëntatiemogelijkheden van $\vec{L}$ t.o.v. Z-as.
Bij afwezigheid van (microscopische of macroscopische) magneetvelden, corresponderen toestanden van verschillende m met eenzelfde energiewaarde. De ontaardingsfactor is dus: g = 2l + 1.
Selectieregel voor stralingsovergangen: $\Delta l = \pm 1$; $\Delta m = 0, \pm 1$.
Als tengevolge van deze (of andere, later te bespreken) selectieregels een stralingsovergang naar de grondtoestand niet "toegestaan" is, spreekt men van een metastabiele toestand.

Litt. AF, form. (3.15), (3.16) en (3.17), tabel 3-3, fig. 3-5 t/m 3-7.

3D. Het Zeemaneffect en toepassing van het correspondentie-principe.

In de klassieke Lorentztheorie berust de straling van een atoom op de oscillatie van een electron met cirkelfrequentie $\omega_o = 2\pi\nu_o$. De uitgezonden straling heeft frequentie ν_o.

Het Zeemaneffect berust op het gedrag van dit electron onder invloed van een magneetveld $\vec{B}$; splitsing van ν_o in $\nu_o + \Delta\nu$ en $\nu_o - \Delta\nu$.

Volgens het correspondentie-principe van Bohr moeten de conclusies van de quantummechanica in de limiet van een "electronbaan" met grote energie (d.w.z. grote "straal") met die van de klassieke theorie overeenstemmen. Het zal blijken, dat het klassiek afgeleide Zeemaneffect met de resultaten van de quantumtheorie voor het z.g. normale Zeemaneffect klopt.

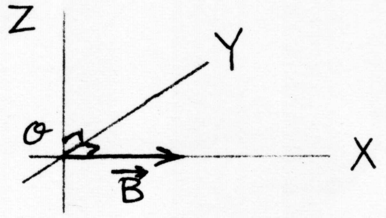
1) Klassieke theorie:

Elastisch gebonden electron: $m_e\ddot{\vec{r}} = -\alpha\vec{r}$ of: $\ddot{\vec{r}} = -\omega_o^2\vec{r}$.

Oplossing: $x = x_m \cos(\omega_o t + \phi_1)$, $y = y_m \cos(\omega_o t + \phi_2)$,

$z = z_m \cos(\omega_o t + \phi_3)$.

Beschouw $\vec{B}$-veld in richting van positieve X-as.



Bewegingsvgl.: $\ddot{\vec{r}} = -\omega_o^2\vec{r} - e\dot{\vec{r}}\wedge\vec{B}/m_e$ (1)

Oplossing x-component: $x = x_m \cos \omega_o t$.

Stel component van $\vec{r}$ in YZ-vlak door complex getal $\underline{\rho}$ voor (Re $\underline{\rho} \equiv y$; Im $\underline{\rho} \equiv z$).

Probeer oplossing: $\underline{\rho} = \rho_m \exp\left[\pm i\omega_1 t\right]$.

Invullen in (1):

$$-\omega_1^2\underline{\rho} = -\omega_o^2\underline{\rho} \mp (eB/m_e)\omega_1\underline{\rho}$$

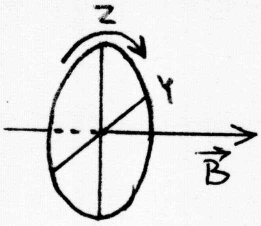
of: $\omega_1^2 - \omega_o^2 = \pm (eB/m_e)\omega_1$

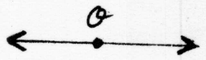
Stel: $\omega_1 \approx \omega_o$, en $\Delta\omega \equiv \omega_1 - \omega_o$,

dan: $\Delta\omega = \pm \frac{1}{2}eB/m_e$ en $\Delta\nu = \pm eB/4\pi m_e$.

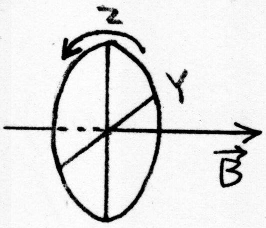
Het licht uitgezonden door de oscillatie van het electron in het YZ-vlak ($\perp\vec{B}$) heeft twee componenten: $\nu_o + \Delta\nu$ en $\nu_o - \Delta\nu$. Deze opsplitsing is evenredig met B. Dit is het Zeeman-effect.

De beweging van het electron in het YZ-vlak kan worden ontbonden in twee eenparige cirkelbewegingen met tegengestelde omloopzin en verschillende frequentie.





$x = x_m \cos\omega_o t$



$\underline{\rho} = \rho_m \exp\left[-\, i\omega_1 t\right]$ $\qquad$ $\underline{\rho} = \rho_m \exp\left[+\, i\omega_1 t\right]$

$\omega_1 = \omega_o - \frac{1}{2}eB/m_e$ $\qquad$ $\omega_1 = \omega_o + \frac{1}{2}eB/m_e$

De beweging // $\vec{B}$ (x-component) wordt niet door 't magneetveld beïnvloed. Spectraallijn gezien $\perp \vec{B}$ is in 3 componenten: $\omega_o \pm \frac{1}{2}eB/m_e$ (σ-componenten) en ω_o (π-component) gesplitst (transversaal effect) ($\omega = 2\pi\nu$). Gezien $//\vec{B}$ verschijnen alleen de (circulair gepolariseerde) σ-componenten $\omega_o \pm \frac{1}{2}eB/m_e$ (longitudinaal effect). Dit volgt uit de stralingstheorie (hier niet behandeld).

Litt. {Lothian, p. 150-152}
Werkcollege.

2) Quantumtheorie van het normale Zeeman-effect.

Electron met baanimpulsmoment $\vec{L}$ heeft een magnetisch dipoolmoment (elektromagnetisch moment)

$$\vec{M}_L = -\,(e/2m_e)\vec{L}. \qquad i = e.\nu = e\frac{\omega}{2\pi} \qquad M = iO. \quad L = m\omega^2 r.$$

Component langs Z-as:

$$(M_L)_z = -(e/2m_e)L_z = -\left(\frac{e\hbar}{2m_e}\right)m_l \equiv -\,\mu_B m_l \quad (\mu_B = \text{Bohrmagneton}).$$

Potentiële energie (met $\vec{B}$ //Z-as):

$$U = -\,\vec{M}_L.\vec{B} = +\,\mu_B m_l B \qquad (-\,l \leq m \leq +\,l).$$

Opsplitsing in $(2l + 1)$ sub-niveaux van niveau met quantumgetallen ($\underline{n}$, $\underline{l}$) in magneetveld.

Selectieregel voor stralingsovergangen tussen verschillende, opgesplitste ($\underline{n}$, $\underline{l}$)-niveaux: $\Delta m_l = 0$ of ± 1.

Opsplitsing spectraallijn in 3 componenten:

ν_o en $\nu_o \pm \Delta\nu$ met: $\Delta\nu = \mu_B B/h$.

Dit is precies het klassieke resultaat.

Litt. AF, §3.6 en fig. 3-17.

§3E

Opmerkingen:

1) de electronspin is hier buiten beschouwing gelaten (zie § 3E).
2) De frequentieverschuiving $\Delta\nu$ is gelijk aan de reciproke periode der klassieke Larmor-precessie (niet behandeld). p 96
3) Ook stralingsovergangen tussen naburige Zeeman-subniveaux met zelfde (n, l) bij radio- en microgolffrequenties kunnen worden waargenomen (r.f. resonantie-spectroscopie).

3E. De electronspin.

Het electron bezit een (intrinsiek) spinimpulsmoment $\vec{S}$ en dientengevolge een intrinsiek magnetisch dipoolmoment $\vec{M}_S$ gegeven door:

$$\vec{M}_S = - g_S(e/2m_e)\vec{S}. \qquad \vec{M}_L = -\left(\frac{e}{2m_e}\right)\vec{L}$$

De gyromagnetische verhouding $g_S \simeq 2$.

Experimenteel volgt het bestaan van $\vec{M}_S$ uit:

1) Stern-Gerlach experiment met H-atomen in grondtoestand ($n = 1$, $l = 0$).
invloed magneetveld

2) Paramagnetisch gedrag der alkali-atomen in grondtoestand (resulterend baanimpulsmoment van alle electronen = 0).

3) Het anomale Zeemaneffect, verband houdend met:
$\vec{M}_{tot} = \vec{M}_L + \vec{M}_S = -(e/2m_e)(\vec{L} + g_S.\vec{S})$, waardoor $\vec{M}_{tot}$ niet evenwijdig $\vec{L} + \vec{S} = \vec{J}$ staat.

De projectie S_z van $\vec{S}$ langs Z-as is gequantiseerd:

$S_z = m_s\hbar$ met $m_s = \pm \frac{1}{2}$ (zie Stern-Gerlach exper.) (spin "op" of "neer").

Het spinquantumgetal $s = \frac{1}{2}$, zodat $|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{1}{2}\sqrt{3}\hbar$.

De projectie van het intrinsiek magnetisch moment langs Z-as heeft dus een grootte:

$$|(M_S)_z| = g_S(e/2m_e)|S_z| = 2(e/2m_e)\ (\tfrac{1}{2}\hbar) = \mu_B,$$ en is dus gelijk aan 1 bohrmagneton.

De toestand van een electron in een centraal kracht-veld wordt dus volledig beschreven door vier quantumgetallen: n, l, m_l, m_s.

Litt. AF, §3.7 (exclus. formule (3.35));
IQM, p. 57.

3F. Vectoriële optelling van baan- en spinimpulsmoment.

1) Het baanimpulsmoment $\vec{L}$ en spinimpulsmoment $\vec{S}$ van een electron voldoen ieder apart aan de quantisatieregels (zie §3C en §3E):

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2,\ L_z = m_l\hbar \quad (l = 0, 1, 2 \ldots)\ (-l \le m_l \le +l)$$

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2,\ S_z = m_s\hbar \quad (s = \tfrac{1}{2})\ (m_s = \pm \tfrac{1}{2})$$

Men kan $\vec{L}$ en $\vec{S}$ vectorieel samenstellen tot een resulterend impulsmoment:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Ook $\vec{J}$ voldoet aan dezelfde formele quantisatieregels:

$$J^2 = j(j+1)\hbar^2,\ J_z = m_j\hbar \quad (-j \le m_j \le +j).$$

Hierin is het quantumgetal $j = l \pm s = l \pm \tfrac{1}{2}$ (als $l \neq 0$).

Als $j = l + \tfrac{1}{2}$, dan: $m_j = -l-\tfrac{1}{2}, -l+\tfrac{1}{2}, -l+3/2, \ldots, l+\tfrac{1}{2}$.
Als $j = l - \tfrac{1}{2}$, dan: $m_j = -l+\tfrac{1}{2}, -l+3/2, \ldots, l-\tfrac{1}{2}$.

Er zijn voor $\vec{J}$ dus $(2j+1)$ orientatiemogelijkheden t.o.v. Z-as, d.w.z. $(2j+1)$ verschillende waarden voor de component $J_z = m_j\hbar$.
De twee mogelijke waarden: $j = l \pm \tfrac{1}{2}$ $(l \neq 0)$ corresponderen met de twee orientatiemogelijkheden van $\vec{S}$ t.o.v. $\vec{L}$ (parallel of antiparallel).

2) Analoge regels gelden algemener voor de optelling van twee willekeurige impulsmomenten:

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2.$$

$$J_i^2 = j_i(j_i + 1)\hbar^2, \quad (J_i)_z = m_{j_i}\hbar \quad (-\, j_i \le m_{j_i} \le j_i) \quad (i = 1, 2)$$

$$J^2 = j(j + 1)\hbar^2, \quad J_z = m_j\hbar = (m_{j1} + m_{j2})\hbar \quad (-\, j \le m_j \le j).$$

Mogelijke waarden voor j_i zijn in het algemeen: 0, ½, 1, 3/2, 2 ...., terwijl bij gegeven j_i, m_{j_i} weer als mogelijke waarden heeft: $-\, j_i$, $-\, j_i + 1$, $-\, j_i + 2$, ...,$+\, j_i$. Er zijn dus $(2j_i + 1)$ verschillende waarden voor m_{j_i} mogelijk: d.w.z. er zijn $(2j_i + 1)$ verschillende orientatiemogelijkheden voor $\vec{J}_i$ t.o.v. de Z-as.

Bij gegeven j_1 en j_2 heeft het quantumgetal j voor de resulterende vector de mogelijke, niet-negatieve waarden:

$$j = j_1 + j_2,\ j_1 + j_2 - 1,\ j_1 + j_2 - 2,\ ....,\ |j_1 - j_2|.$$

Als $j_2 \le j_1$, dan zijn er $(2j_2 + 1)$ mogelijke waarden voor j, dus ook $(2j_2 + 1)$ $\vec{J}$-vectoren met verschillende absolute waarden. Dit correspondeert met $(2j_2 + 1)$ verschillende orientatie-mogelijkheden van $\vec{J}_2$ t.o.v. $\vec{J}_1$.

Bij gegeven j kan m_j weer $(2j + 1)$ verschillende waarden hebben:

$$m_j = -\, j,\ -\, j + 1,\ -\, j + 2,\ .....,\ j.$$

Dit correspondeert met $(2j + 1)$ verschillende orientatiemogelijkheden van $\vec{J}$ t.o.v. de Z-as.

Ga na dat 1) inderdaad een bijzonder geval van 2) is.

Ga na dat de maximaal mogelijke absolute waarde van m_j gelijk is aan $(j_1 + j_2)$.

Toepassing: 1 electron met $j_1 = l = 2$ en $j_2 = s = \frac{1}{2}$ geeft $j = 2 + \frac{1}{2}$ of $j = 2 - \frac{1}{2}$ ("parallele", resp. "antiparallele" oriëntatie van baan- en spinimpulsmoment). Notatie: $d_{5/2}$ resp. $d_{3/2}$ toestand.

Als $l = 0$ (s-electron), dan alleen $j = \frac{1}{2}$; notatie: $s_{\frac{1}{2}}$ toestand.

Men specificeert de 3 quantumgetallen n, l en j door te schrijven bijv. voor de toestand ($n = 3$, $l = 2$, $j = 5/2$): $3d_{5/2}$.

Litt. AF §3.8.

3G. Spin-baan koppeling: fijnstructuur. Koppeling met kernspin: hyperfijnstructuur.

T.g.v. magnetische interactie tussen $\vec{M}_S$ en $\vec{M}_L$ bezit het electron een extra potentiële energie:

$$U_{SL} = a\,\vec{S}\cdot\vec{L},$$

waarin a uitgedrukt kan worden in de fijnstructuurconstante $\alpha \equiv e^2/4\pi\hbar c \simeq 1/137$ (hier niet afgeleid).

De spin van een electron heeft slechts 2 oriëntatiemogelijkheden t.o.v. $\vec{L}$ ("op" of "neer"), resulterend in een totaal impulsmoment $\vec{J}$ met twee j-waarden (als $l \neq 0$; zie §3F).
Dus slechts 2 verschillende waarden van U_{SL} zijn mogelijk.
Daardoor worden alle energie-niveaux met $l \neq 0$ verdubbeld. Bijvoorbeeld: ($n = 2$; $l = 1$)-niveau wordt gesplitst in $2p_{3/2}$ en $2p_{1/2}$ niveau met iets verschillende energie.
Daardoor ontstaat een verdubbeling van de stralingsovergangen tussen p- en s-toestanden.

Als selectieregel voor toegestane stralingsovergangen geldt algemeen: (hier niet afgeleid):

$$\Delta l = \pm 1 \text{ (zie §3C)} \quad \text{èn} \quad \Delta j = \pm 1 \text{ en } (= 0.)$$

De spectraallijnen verschijnen t.g.v. deze fijnstructuur als doubletten (de overgangen met $\Delta j = 0$ zijn relatief zwak, behalve bij $p_{\frac{1}{2}} \leftrightarrow s_{\frac{1}{2}}$; hier niet bewezen).

Litt. AF, form. (3.37) t/m (3.39) en fig. 3-22.

Evenals $\vec{L} + \vec{S}$ tot een $\vec{J}$ kunnen combineren, combineert $\vec{J}$ met het intrinsieke impulsmoment $\vec{I}$ van de kern (met quantumgetal I = 0, ½, 1, 1½, ...) tot een totaal atomair impulsmoment:

$$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}.$$

Als $J > I$, zijn er $(2I + 1)$ mogelijke F-waarden, nl. $F = J + I, J + I - 1, ..., J - I$; als $J \leq I$ zijn er $(2J + 1)$ verschillende F-waarden. (zie §3F).

Kernen met $I \neq 0$ hebben ook een magnetisch dipoolmoment, dat echter veel kleiner dan een Bohrmagneton is (ze zijn van de orde van één kernmagneton = (m_e/m_p) x 1 Bohrmagneton). Er is echter geen simpel verband tussen I en het magnetisch dipoolmoment van de kern. T.g.v. de (zwakke) wisselwerking tussen de kern en het electron, hebben toestanden met verschillende F een iets andere energie. De energieniveaux worden daardoor verder opgesplitst en de optische spectraallijnen vertonen een hyperfijnstructuur; het aantal componenten hiervan wordt bepaald door de selectieregel: $\Delta F = \pm 1$ of 0 (maar niet $0 \rightarrow 0$). Deze opsplitsing is in het algemeen kleiner dan die t.g.v. de spin-baankoppeling.

Litt. {Lothian, p. 128 - 131 en fig. 7.8.}

3H. De structuur van atomen met meerdere electronen; het periodiek systeem der elementen.

Men kan bij benadering elk electron in een atoom met atoomnummer Z als een onafhankelijk deeltje beschouwen, dat zich in een aantrekkend Coulomb-veld van de kern en het gemiddelde, afstotende veld van de overige electronen beweegt.

De toestand van elk electron wordt weer door 4 quantumgetallen: n, l, m_l en m_s beschreven (vgl. § 3E).
Soms treden (bij sterke spin-baankoppeling) de quantumgetallen n, l, j en m_j op (z.g. geval van j-j koppeling).

De toestand van het gehele atoom wordt door de electronenconfiguratie beschreven; deze specificeert het aantal electronen x, dat zich in elke mogelijke toestand met hoofdquantumgetal n en nevenquantumgetal l bevindt. Notatie:...$(nl)^x$....

Volgens het Pauli-uitsluitingsprincipe ("verbod") mogen in een atoom geen twee electronen dezelfde serie quantumgetallen hebben.

Het aantal electronen dat zich in een onderschil of subschil (n, l) maximaal kan bevinden, is dus gegeven door : $2(2l + 1)$, daar er $(2l + 1)$ verschillende m_l-waarden en 2 verschillende m_s-waarden zijn ($m_s = \pm \frac{1}{2}$). Alle subschillen met zelfde hoofdquantumgetal n worden in de spectroscopie een schil genoemd (K, L, M ...., schil met n = 1, 2, 3...).

In het schillenmodel wordt de opbouw van het periodiek systeem beschreven door de successievelijke opvulling van de subschillen in volgorde van toenemende energie. De groepering der al of niet bezette subschillen is bij de verschillende elementen overeenkomstig. Tussen bepaalde subschillen bestaan relatief grote energieverschillen; de subschillen kunnen daardoor in groepen (soms ook "schillen" genoemd) worden geordend, waarbij elke groep door een alkali-atoom wordt geopend en door een edelgas wordt afgesloten. Een Na-atoom bijv. bestaat uit een volle K- en L-schil plus een 3s-electron (valentie-electron), dat tot een nieuwe groep behoort.

De bindingsenergie van het "buitenste" electron in de grondtoestand (d.i. de ionisatie-energie) loopt binnen elke groep min of meer regelmatig op. Ook de chemische valentie neemt binnen een groep in het algemeen toe. De lage ionisatie-energie bij de alkaliatomen correspondeert met een gemakkelijke exciteerbaarheid (lage excitatie-energie); daarentegen zijn de edelgassen juist moeilijk exciteerbaar en ioniseerbaar.

Litt. AF, § 4.3, p. 158 en 159 [p. 193-194] en fig. 4-5;
§ 4.4, p. 161 en 162 [p. 196], fig. 4-6 en tabel 4.1.

3I. L-S koppeling en termaanduiding; termschema; atoomspectra.

1) L-S koppeling en termaanduiding.

Bij een gegeven configuratie kunnen de $\vec{L}_i$- en $\vec{S}_i$- vectoren van de afzonderlijke electronen verschillende $\vec{L} = \Sigma_i \vec{L}_i$ resp. $\vec{S} = \Sigma_i \vec{S}_i$ als resultante geven. Men heeft:

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar \quad \text{en} \quad L_z = M_L\hbar,$$

met: $M_L = \Sigma_i m_{li}$ en $-L \leq M_L \leq +L$.

Evenzo: $|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$ en $S_z = M_s\hbar$

met: $M_S = \Sigma_i m_{si}$ en $-S \leq M_S \leq +S$.

Het totale impulsmoment is: $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ met als mogelijke J-waarden: $L + S \geq J \geq |L - S|$.
Al deze regels zijn een toepassing van §3F sub 2).

Toestand van atoom als geheel is gekarakteriseerd door quantumgetallen L, S, J.

Toestanden van een configuratie met dezelfde L en S heten een term: de energie hangt van L en S af wegens de wisselwerking der electronen.

Toestanden van een term met dezelfde L en S, maar verschillende J vormen een multiplet. Tengevolge van de spin-baankoppeling hebben de verschillende J-toestanden een enigszins verschillende energie. Als $L \geq S$, zijn er $(2S + 1)$ verschillende J-toestanden in het multiplet. $(2S + 1)$ heet dan ook de multipliciteit van de term.

Notatie: atoomtoestanden met L = 0, 1, 2, 3 duidt men aan met: S-, P-, D-, F- toestand.

De totale spin (S) en het totale impulsmoment (J) worden als indices genoteerd, bijv.: ${}^{2S+1}P_J$.
In het geval L = 1 en S = 1 heeft men de volgende mogelijke multiplettoestanden:

$${}^3P_o,\ {}^3P_1,\ {}^3P_2.$$

Men spreekt hier van een triplet.

In het geval $\underline{S} = \frac{1}{2}$, en $\underline{L} = 1$ heeft men:

$$^2P_{3/2} \quad \text{en} \quad ^2P_{1/2}.$$

Men spreekt hier van een doublet.

Als $\underline{S} = 0$, heeft men een singulet, bijv.: $^1D_2$ ($J = L = 2$).

Een toestand met gegeven $\underline{J}$ wordt in een magneet-veld in $(2J + 1)$ dicht-bijeenliggende niveaux opgesplitst, gekarakteriseerd door M_J met $-J \leq M_J \leq + J$.

Bij de bepaling van de mogelijke termen ($\underline{L}$- en $\underline{S}$-waarden) voor een gegeven configuratie moet rekening worden gehouden met het Pauli-verbod. Bijv., een configuratie $(ns)^2$ staat alleen een ^1S-term toe, daar de quantumgetallen (n, l, m_l, m_s) van het ene electron (n, 0, 0, $\frac{1}{2}$) alleen gecombineerd kunnen worden met de quantumgetallen (n, 0, 0, $-\frac{1}{2}$) voor het andere electron.

Litt. AF, § 4.5, p. 164-166 [p. 200-202].

2) Termschema.

De termsymbolen en electronenconfiguraties van de atomen in de grondtoestand zijn in tabel 4.1 van AF opgenomen. De electronen in de volledig gevulde schillen (z.g. rompelectronen) leveren tesamen een $\underline{L} = \underline{S} = 0$ op; de waarden van $\underline{L}$ en $\underline{S}$ worden dan bepaald door de electronen buiten de volle schillen.

De alkali- (Li, Na, K,...) en aardalkali-atomen (Mg, Ca, Sr,...) bezitten 1 resp. 2 electronen buiten de romp, de z.g. valentie-electronen. Deze zijn voor het chemisch gedrag en het optische spectrum het meest belangrijk. In de grondtoestand van het atoom bevinden deze electronen zich in een $\underline{s}$-baan.

Bij de alkali- en aardalkali-atomen verkrijgt men een aangeslagen (of excitatie-)toestand als een valentie-electron (of beide) in een andere $\underline{n},\underline{l}$-baan overgaat. De termen der alkali-atomen met $\underline{L} = 1$ en $\underline{S} = \frac{1}{2}$ zijn doubletten ($\underline{J} = l \pm \frac{1}{2}$), tenzij $\underline{l} = 0$ (zie AF, fig. 4.17).

De electronspins van de 2 valentie-electronen bij de aard-alkali-atomen combineren tot $S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$ of $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$; er treden dientengevolge twee groepen van termen op: singulets resp. triplets.

De rangschikking der termen met bepaalde L en S naar hun energie heet een termschema (ook wel niveauschema genoemd) (zie bijv. AF, fig. 4.18 en 4.19).

De alkali-atomen hebben met het H-atoom de aanwezigheid van één valentie-electron in de buitenste schil gemeen. Voor grote l-waarden is de indringing van het valentie-electron in de romp der alkali-atomen minder sterk (zie AF, fig. 4.15); de effectieve lading van het veld, dat het valentie-electron ondervindt, benadert dan de waarde +e, zoals bij het H-atoom. Dientengevolge vertonen de energiewaarden, die behoren bij de verschillende (n, l) banen van het valentie-electron een des te grotere overeenkomst met de E_n-waarden voor het H-atoom (zie §3B), naarmate l groter is (zie AF, fig. 4.16). Dit verklaart tevens, waarom bij de alkali-atomen de energie niet alleen van n maar ook van l afhangt, in tegenstelling tot het H-atoom.

Litt. AF, §4.6.

3) De atoomspectra.

De spectra der atomen worden bepaald door de ligging der termen (termschema) en de selectieregels voor stralingsovergangen. Deze regels luiden (zie AF, form. (4.20)) (hier niet afgeleid):

$$\begin{cases} \Delta L = \pm 1 & \text{(vgl. §3C) en } \Delta S = 0; \\ \Delta J = 0, \pm 1 & \text{(maar niet } 0 \rightarrow 0); \\ \Delta M = 0, \pm 1 & \text{(maar niet } \Delta M = \Delta J = 0). \end{cases}$$

Tengevolge van de regel $\Delta S = 0$ zijn overgangen tussen triplet- en singulet-termen in het Ca-atoom zeer zwak (zie AF, fig. 4.18). De selectieregel $\Delta L = \pm 1$ "verbiedt" overgangen tussen bijv. twee P-termen of een S- en een D-term. Echter bij dubbel-foton-processen met behulp van een intense laser-straling kan een overgang met $\Delta L = 2$ plaatsvinden.

3J. Röntgenspectra.

Als gevolg van de verwijdering van een electron uit de romp van het atoom door beschieting met electronen van voldoende energie in een röntgenbuis of door absorptie van straling, worden karakteristieke röntgenlijnen geëmitteerd. Men onderscheidt de K-, L-, ...series (zie AF, fig. 4.20). De lijnen vertonen een fijnstructuur (bijv. K_α en K_β-doublet) (zie AF, fig. 4-21).

Het absorptiespectrum der röntgenstraling vertoont absorptie-kanten, die corresponderen met de ionisatie-energieën, welke nodig zijn om een electron uit bijv. de K- of L-schil vrij te maken (K-, resp. L-absorptiekant); ook deze kunnen een fijnstructuur vertonen (zie AF, fig. 4.22 en 4.23).

Het uitgezonden röntgenfoton kan door een ander electron van hetzelfde atoom geabsorbeerd worden, waardoor dit electron vrij-gemaakt wordt. Dit heet het Auger-effect.

Litt. AF, § 4.7.

Hst. 4. MOLECUULSTRUCTUUR EN MOLECUULSPECTRA.

Door het ontbreken van de benodigde voorkennis aan quantummechanica is de behandeling hier zeer beperkt en fragmentarisch. Golffunctie en chemische binding komen niet ter sprake. Beschouwd worden alleen 2-atomige moleculen (homonucleaire zoals H_2, of heteronucleaire zoals CO). De as die de kernen verbindt, wordt de Z-as genoemd.

4A. Karakterisering van het impulsmoment der electronen.

Het krachtveld, waarin een electron zich bij een lineair molecuul beweegt, is niet centraal, maar alleen axiaal-symmetrisch. Daardoor is het baanimpulsmoment niet constant, maar wel de z-component, $L_z = m_l\hbar$. Dit laatste geldt, omdat de vector van het krachtmoment op het electron steeds loodrecht op de Z-as staat (zie AF, fig. 5-9). De energie van het electron hangt niet van zijn omlooprichting, d.w.z. niet van het teken van m_l af; voor de karakterisering van zijn energie is dus alleen $\lambda \equiv |m_l|$ van betekenis. Toestanden met λ = 0, 1, 2 .... duidt men aan met het symbool: σ, π, δ, ...

De spin-toestand van elk electron wordt door $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ("op" resp. "neer" t.o.v. positieve Z-as) vastgelegd.

Bij homonucleaire moleculen met een symmetriecentrum wordt verder nog onderscheiden een g-toestand en een u-toestand (afgeleid van het duitse "gerade" resp. "ungerade"). In het eerste geval heeft de electronengolffunctie in twee, t.a.v. het centrum gespiegelde punten dezelfde waarde, in het tweede geval een tegengestelde waarde. Er bestaan dus bijv. σ_g- en σ_u-toestanden voor H_2.

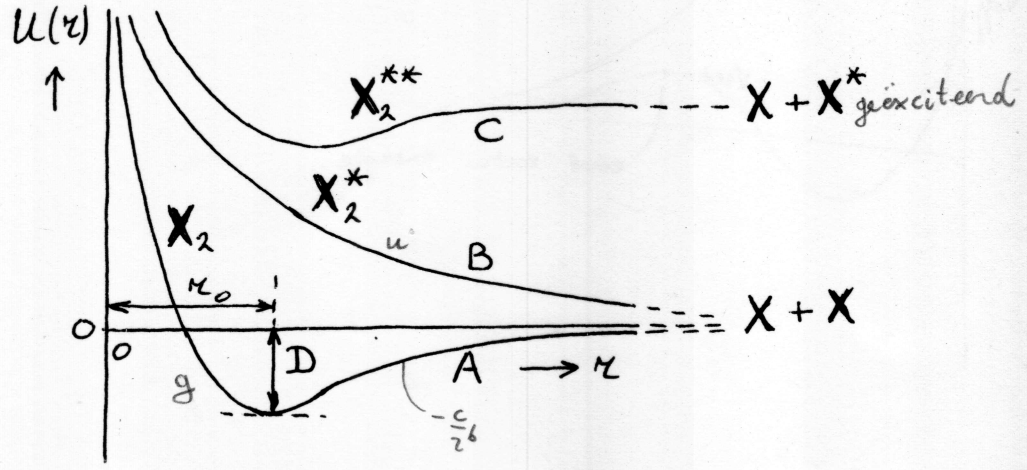
De component van het totale baanimpulsmoment van alle electronen langs de Z-as is gelijk aan:

$M_L\hbar$, waarin $M_L = \sum_i m_{li}$. De energie hangt alleen van de absolute waarde $\Lambda \equiv |M_L|$ af, als het molecuul niet roteert. Toestanden van het molecuul met $\Lambda = 0, 1, 2, \ldots$ duidt men aan met de symbolen: $\Sigma, \Pi, \Delta, \ldots$

De totale spin der electronen is weer door S gekarakteriseerd en men beschrijft de electronentoestand of term met: $^{2S+1}\Lambda$, waarin het getal (2S + 1) de multipliciteit is. Bij homonucleaire moleculen voegt men nog toe: g of u; bijv. de grondtoestand van H_2 is $^1\Sigma_g$ (2 electronen in de σ_g-toestand met tegengestelde spins). Gassen waarvan de moleculen in de grondtoestand een $S \neq 0$ hebben (bijv. O_2 ($^3\Sigma_g$)), zijn paramagnetisch.

Litt. AF, §5.3, pag. 191-192 [231-232] en §5.4, pag. 197 [237].

4B. De interactie-potentiaal.



Onder de interactie-potentiaal U(r) verstaat men de potentiële energie van het molecuul als functie van de afstand r tussen de beide kernen (zie de potentiaalkrommen in de figuur). De interactie-potentiaal wordt in eerste instantie bepaald door

de Coulombkrachten tussen de kernen en electronen, en door quantummechanische effecten, die klassiek niet geïnterpreteerd kunnen worden. Zij hangt af van de electronenconfiguratie (vgl. curven A, B en C).

Voor kleine r neemt U(r) steil toe met afnemende r (zie figuur). Voor een stabiel molecuul is het noodzakelijk dat U(r) ergens bij een eindige waarde $r = r_o$ een minimum heeft (curve A). De waarde r_o is de evenwichtsafstand der kernen. De diepte van het minimum (gerekend t.o.v. de toestand voor $r \to \infty$) is de dissociatie-energie D voor de beschouwde toestand (afgezien van de nulpuntsvibratie; zie §4D).

Er bestaan ook niet-stabiele configuraties, waarbij U(r) monotoon met toenemende r afneemt (curve B). Tenzij het molecuul door uitstraling of botsing in een stabiele configuratie (met lagere energie) overgaat, dissociëert het in twee vrije atomen.

Wanneer het molecuul een rotatie uitvoert (zie §4C), draagt de centrifugale potentiaal (C/r^2, met $C > 0$) effectief tot de interactie-potentiaal bij wegens het behoud van het impulsmoment der rotatie (vgl. §3A en AF, formule (3.19))*. Dit kan aanleiding geven tot een centrifugale barrière in de effective potentiaalkromme.

Men gebruikt in theoretische berekeningen verschillende mathematische modellen voor de potentiaalkromme, bijv. de Morse-potentiaal {AF, voorbeeld 5.3 en fig. 5.15} of de Lennard-Jones potentiaal {werkcollege IMN, pag. 15}, die beide een minimum vertonen.

Litt. {AF, §5.4, pag. 195 [235], fig. 5-13.}

---

* zie ook College "$1/r^2$-Wet" §II.4.

§4C

4C. Moleculaire rotaties.

Voor een 2-atomig molecuul met $r = r_o$, roterend om een as door het zwaartepunt loodrecht op de Z-as, geldt (zie KM, § IV C):

: traagheidsmoment $I = \mu r_o^2$ (μ = gereduceerde massa der kernen)

: impulsmoment (t.g.v. rotatie) $|\vec{L}| = I\omega$ (ω = hoeksnelheid)

: rotatie-energie $E_r = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{1}{2}|\vec{L}|^2/I$.

Opmerking: wegens geringe massa der electronen en kleine afmetingen der kernen is I t.o.v. Z-as zelf praktisch nul.

Wegens de quantisatie van $|\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ (l = 0, 1, 2, ...)
geldt: $E_r = \frac{1}{2}\hbar^2 l(l+1)/I = Bhcl(l+1)$
met: $Bhc \equiv \hbar^2/2I$.

Twee opeenvolgende rotatieënergieniveaux (l en $l + 1$) hebben een energieverschil: $\Delta E_r = 2Bhc(l+1)$.

Voor toegestane stralingsovergangen geldt weer de selectieregel: $\Delta l = \pm 1$ (vgl. §3C).

De frequentie van de uitgezonden of geabsorbeerde straling is:

$$\nu = \Delta E_r/h = 2Bc(l+1),$$

en het golfgetal $\sigma \equiv 1/\lambda = \nu/c$ is:

$$\sigma = 2B(l+1) \quad (\text{in cm}^{-1}).$$

De rotatiespectra, bestaande uit equidistante lijnen met $\Delta\sigma = 2B$, liggen in het verre infrarood of in het microgolvengebied.

Moleculen zonder permanent electrisch dipoolmoment, bijv. H_2, vertonen geen (zuiver) rotatiespectrum.

Litt. AF, § 5.7 [§ 5.5].

§4D

4D. Moleculaire vibraties.

Voor kleine uitwijkingen uit de evenwichtsstand $r = r_o$ gedraagt het molecuul zich als een harmonische oscillator, met cirkelfrequentie $\omega_o = \sqrt{k/\mu}$ (k = richtkracht; μ = gereduceerde massa).

De vibratie-energieniveaux zijn gequantiseerd:

$$E_v = (v + \tfrac{1}{2})\hbar\omega_o \qquad (v = \text{vibratiequantumgetal}).$$

De nulpuntsenergie bedraagt $\frac{1}{2}\hbar\omega_o$. De dissociatie-energie, vanuit de laagste vibratietoestand gerekend, bedraagt:

$$D_e = D - \tfrac{1}{2}\hbar\omega_o \qquad (\text{vgl.} \S 4B).$$

Voor stralingsovergangen tussen vibratieniveaux geldt de selectieregel: $\Delta v = \pm 1$. Dit geeft aanleiding tot het optreden van slechts èèn enkele frequentie: $\nu_o = \omega_o/2\pi$ (in het infrarood), althans in zoverre het molecuul als een zuiver harmonische oscillator te beschouwen is.

Een voorwaarde voor stralingsovergangen is, dat het molecuul een permanent dipoolmoment bezit.

Een rotatie-vibratiespectrum treedt op door combinatie van overgangen met $\Delta v = \pm 1$ en $\Delta l = \pm 1$. Men verkrijgt daarbij een reeks lijnen: $\nu_{v,r} = \nu_o \pm 2Bc(l + 1)$ of $\sigma_{v,r} = \sigma_o \pm 2B(l + 1)$, waarin $l = 0, 1, 2, \ldots$. De R-tak correspondeert met het + teken, de P-tak met het - teken; de (centrale) frequentie ν_o ontbreekt.

Litt. IQM, p. 58-60; AF, §5.8[§5.6] tot aan het Raman-effect.

§4E

4E. Het bandenspectrum.

Dit berust op gecombineerde stralingsovergangen tussen twee electronentoestanden, met energieën E_e' en E_e'', en verschillende vibratie- en rotatietoestanden met quantumgetallen v', v", respectievelijk l', l".

Totale energie in bovenniveau is (vgl. §4C en D):

$$E' = E_e' + (v' + \tfrac{1}{2})\hbar\omega_o' + (\hbar^2/2I')l'(l' + 1),$$

en analoog voor E" in benedenniveau (I' en I" kunnen verschillend zijn). De frequentie der geëmitteerde of geabsorbeerde straling is: $\nu = (E' - E'')/h$. Daar $E_e' - E_e''$ van de orde 1 - 10 eV is, ligt ν in het zichtbare of ultraviolette deel van het spectrum.

Selectieregel voor de rotatieovergangen: $\Delta l \equiv l' - l'' = 0, \pm 1$ (maar niet $l' = 0 \rightarrow l'' = 0$).

Selectieregel voor electronenovergangen: $\Delta S = 0$.

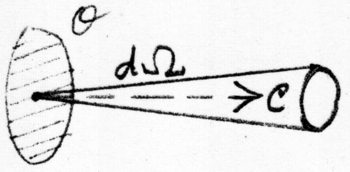
Vibratie-overgangen met $|\Delta v| \geq 0$ zijn in principe mogelijk.

Overgangen met vaste v' en v" en diverse l' en l" vormen een band; de R-tak correspondeert met $\Delta l = +1$; de P-tak met $\Delta l = -1$ en de Q-tak met $\Delta l = 0$.

Bij matig oplossend vermogen van het spectraal-apparaat verschijnen deze reeksen van spectraallijnen vaak als continue "banden". Overlapping van de rotatielijnen binnen een band kan ook een gevolg zijn van de verbreding van elke lijn in het milieu dat de straling uitzendt of absorbeert.

Appendix A: afleiding stralingsstroomformules (§ 2I)

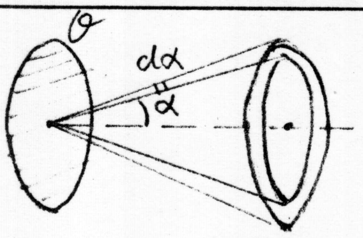
Definitie ruimtehoek: een kegel heeft, per definitie, ruimtehoek van Ω steradialen (sterad.), als hij op een bol met middelpunt in top en straal = R, een oppervlak = ΩR^2 uitsnijdt. Maximale ruimtehoek = 4π sterad., daar maximaal uitgesneden boloppervlak = $4\pi R^2$.



Deeltjesstroom door oppervlak O is: nOc per sec, als n = aantal deeltjes per cm^3, dat met een snelheid c in een richting loodrecht op het oppervlak beweegt. Daar de fotonen in een isotroop stralingsveld gelijkelijk over alle richtingen verdeeld zijn, is de fractie van het aantal fotonen dat een richting heeft die ligt binnen een nauwe kegel met ruimtehoek $d\Omega$ en as $\perp$ O, gegeven door $d\Omega/4\pi$. Het aantal fotonen dat O per sec passeert met richting binnen deze kegel is dus:

$$d\Phi_\nu = n_f(d\Omega/4\pi)Oc,$$

als n_f het aantal fotonen (met willekeurige, isotroop verdeelde richting) per cm^3 voorstelt. Substitutie: $n_f = u_\nu/h\nu$ levert dan formule (1) op pag. 15 voor de spectrale stralingsstroom $d\Phi_\nu$ (erg per sec en per Hz) door O en binnen $d\Omega$, op.



Spectrale stralingsstroom door O met richting tussen α en $\alpha + d\alpha$ t.o.v. de normaal van O:
$d\Phi'_\nu = cu_\nu(O.\cos\alpha)(d\Omega'/4\pi)$, als $d\Omega'$ = ruimtehoek van verschilkegel (ruimte tussen α en $\alpha + d\alpha$). Factor $\cos\alpha$ treedt op, omdat component van snelheid $\perp$ O gelijk is aan $c.\cos\alpha$. Men heeft:

$$d\Omega' = 2\pi\sin\alpha\ d\alpha \text{ sterad.},$$

daar verschilkegel een ring met oppervlak $2\pi R^2\sin\alpha\ d\alpha$ op bol met straal R uitsnijdt.

Dus: $d\Phi'_\nu = \frac{1}{2}\sin\alpha\cos\alpha\ .\ cu_\nu . O d\alpha$.

Integratie over de halve ruimte levert:

$$\Phi_\nu = \int_0^{\pi/2} \frac{d\Phi'_\nu}{d\alpha} \cdot d\alpha = \tfrac{1}{4}\, cu_\nu O \text{ (ga na).}$$

Dit is juist formule (2) op pagina 15.

TRANSITORIUM I

RIJKSUNIVERSITEIT

UTRECHT

STRUCTUUR DER MATERIE, 8 JUNI 1973.

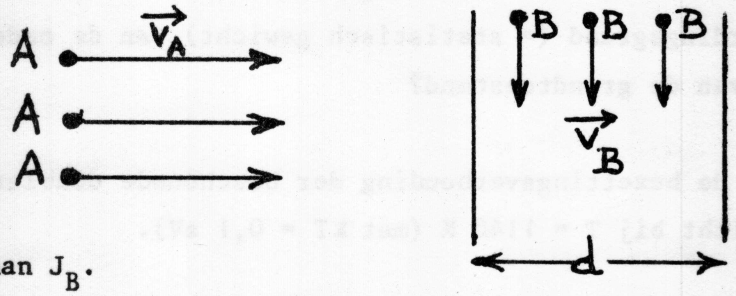
Voor het tentamen structuur der materie Ia, beantwoordt U vraag 1.
Voor het tentamen structuur der materie I (oude regeling) beantwoordt U naar keuze òf vraag 1 in zijn geheel plus vraag 2a, òf vraag 2 in zijn geheel plus vraag 1a.

1a. Definieer de werkzame doorsnede σ voor een botsingsproces tussen twee deeltjes A en B met gegeven relatieve snelheid v_{rel}. Hangt σ in het algemeen nog van de concentraties der botsingspartners af?

Geef een uitdrukking voor de zogenaamde 'reactie-snelheid' $R(v_{rel})$, dit is het aantal reacties (processen) per sec en per volume-eenheid, als v_{rel} constant wordt verondersteld.

Hoe kan men in het algemeen een uitdrukking voor R vinden, wanneer de snelheden van A en B thermisch verdeeld zijn (U hoeft de thermische snelheidsverdeling hierbij niet explicieet te vermelden)?

b. In een experiment met 'gekruiste-molecuulbundels' bewegen deeltjes A met constante snelheid $\vec{v}_A$ in een richting loodrecht op de eveneens constante snelheid $\vec{v}_B$ van de deeltjes B. De breedte van de bundel met deeltjes B is d (zie figuur); de stroomdichtheid der B-moleculen (dit is het aantal moleculen dat per sec en per eenheid van oppervlak loodrecht op de bundelrichting passeert) is uniform en gelijk aan J_B.



Geef een uitdrukking voor de gemiddelde vrije weglengte, λ, der moleculen A binnen de B-bundel. Heeft deze uitdrukking nog een fysisch zinvolle betekenis voor $\lambda > d$, en zo ja, welke?

Leid de verzwakkingsfactor af van de bundelstroom A na passage door bundel B.

c. Als σ_i de partiële werkzame doorsnede is voor het botsingsproces waarbij A in een gegeven excitatietoestand gebracht wordt, hoeveel stralingsenergie wordt er dan per sec uitgezonden als elk geëxciteerd A-molecuul door spontane emissie een foton met frekwentie ν uitzendt? De totale bundelstroom A (= totaal aantal A-moleculen dat per sec door een dwarsdoorsnede van de bundel passeert) zij gelijk aan I_A. Neem hierbij

Z.O.Z.

aan dat elk molecuul A hoogstens éénmaal met een molecuul B botst.

d. *(facultatieve vraag).*

Als de stroomdichtheid J_B niet uniform is, maar een functie van x is (X-as is evenwijdig aan de bundelrichting van A), tracht dan een uitdrukking te vinden voor de verzwakkingsfactor van bundelstroom A na passage door bundel B (vergelijk met de laatste vraag onder b).

2a. De laagste excitatietoestand van het natrium-atoom is een doublet $3^2P_{\frac{1}{2}}$, $3^2P_{3/2}$ met excitatie-energieën van 2,100 eV respectievelijk 2,102 eV.

Ga na of een stralingsovergang naar de grondtoestand $3^2S_{\frac{1}{2}}$ toegestaan is, uitgaande van de selectieregels: $\Delta S = 0$, $\Delta L = \pm 1$ en $\Delta J = 0, \pm 1$ (maar niet $J = 0 \rightarrow J = 0$).

Is een stralingsovergang tussen de doublet toestanden toegestaan?

Waarom is de beschouwde excitatie-toestand wel, maar de grondtoestand niet in een doublet gesplitst?

b. Geef de electronenconfiguratie van natrium (Z = 11) in de grondtoestand en licht Uw antwoord toe. Hoe groot is de ontaardingsgraad (= statistisch gewicht) van de onder a) genoemde excitatietoestanden en van de grondtoestand?

c. Geef een benaderde uitdrukking voor de bezettingsverhouding der beschouwde doublet toestanden in thermodynamisch evenwicht bij T = 1140 K (met $kT = 0,1$ eV).

Werkcollege

Struktuur der Materie II/Ib

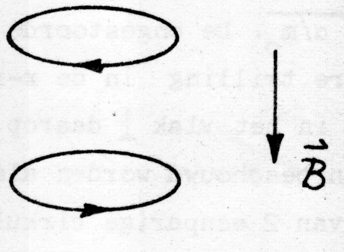
1973/1974

(Prof. Dr. C. Alkemade)

Klassieke behandeling van diamagnetisme en normaal Zeeman-effekt.

De invloed van een uitwendig magnetisch veld $\vec{B}$ op de beweging van elektronen in atomen is de oorzaak van het diamagnetisme (optreden van ge-induceerde magnetische momenten) en van het Zeeman-effekt. Van beide verschijnselen willen we een klassieke beschrijving geven, waarbij we ons tot zeer eenvoudige modellen zullen beperken.

1. Ge-induceerde magnetische momenten.



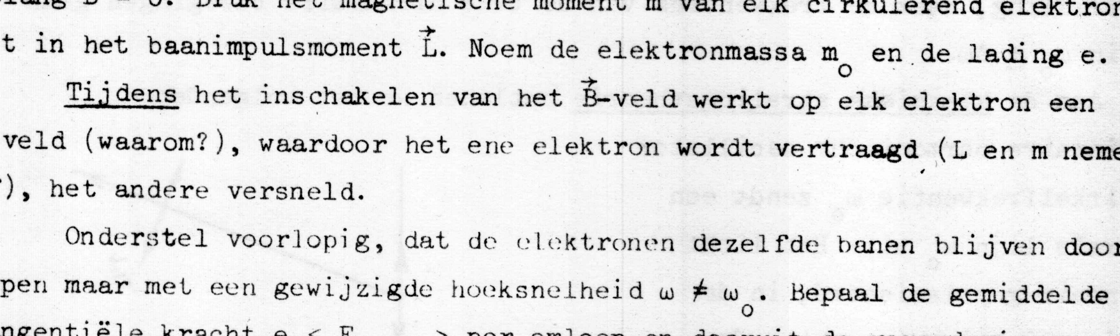
Beschouw 2 elektronen, die in een atoom of molekuul evenwijdige cirkelbanen in tegengestelde zin beschrijven met straal r en hoeksnelheid (cirkelfrekwentie) ω_o. Als we afzien van de spins van de elektronen is het totale magnetische moment nul zolang B = 0. Druk het magnetische moment $\vec{m}$ van elk cirkulerend elektron uit in het baanimpulsmoment $\vec{L}$. Noem de elektronmassa m_o en de lading e.

Tijdens het inschakelen van het $\vec{B}$-veld werkt op elk elektron een $\vec{E}$-veld (waarom?), waardoor het ene elektron wordt vertraagd (L en m nemen af), het andere versneld.

Onderstel voorlopig, dat de elektronen dezelfde banen blijven doorlopen maar met een gewijzigde hoeksnelheid $\omega \neq \omega_o$. Bepaal de gemiddelde tangentiële kracht $e < E_{tang} >$ per omloop en daaruit de veranderingen Δp, ΔL, Δm en $\Delta\omega$. Dan volgt, dat voor elk van de elektronen

$$\Delta\vec{m} = -\frac{e^2 r^2}{4m_o}\vec{B}$$

als het veld aangroeit van 0 tot $\vec{B}$. Daar voor elk elektron $\Delta\vec{m}$ tegen $\vec{B}$ in gericht is resulteert een netto ge-induceerd magnetisch moment $2\Delta\vec{m}$.



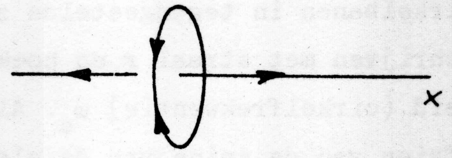
⌈Achteraf kunnen we de onderstelling, dat de elektronen in dezelfde cirkelbaan blijven, bevestigen. Ga daartoe na dat de centrifugale kracht $F_C = m_o v^2/r$ en de centripetale kracht met hetzelfde bedrag veranderen (bepaal ΔF_C uit Δp).
N.B. Voor een andere afleiding: zie onder 3.⌋

a. Normaal Zeeman-effekt.

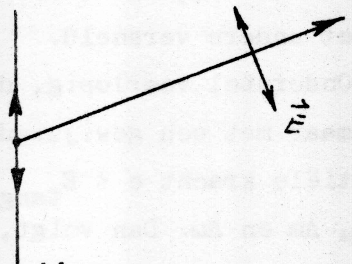
In het voorgaande vonden we dat de cirkelfrekwentie van een elektron door het inschakelen van het $\vec{B}$-veld verandert met een bedrag

$$\Delta\omega = \pm \frac{eB}{2m_o}$$

Ter beschrijving van het Zeeman-effekt volgens Lorentz onderstellen we dat de elektronen in het atoom kwasi-elastisch gebonden zijn (centrale kracht $-\alpha\vec{r}$) en dus harmonische trillingen uitvoeren met cirkelfrekwentie $\omega_o = \sqrt{\alpha/m_o}$. De ongestoorde trilling ($B = 0$) kunnen we ontbinden in een lineaire trilling in de x-richting en een in het vlak ⊥ daarop. De laatste kan beschouwd worden als resultante van 2 eenparige cirkulaire bewegingen met tegengestelde omloopszin. Het $\vec{B}$-veld heeft geen invloed op de x-trilling, maar de frekwenties van de twee cirkulaire bewegingen gaan over in $\omega_o \pm \Delta\omega$.



Aan de klassieke stralingstheorie ontlenen we het volgende: een lineaire harmonische oscillator met cirkelfrekwentie ω_o zendt een spektrale lijn ω_o uit. Het licht is lineair gepolariseerd, in de trillingsrichting is echter de amplitudo nul (géén licht in die richting).



Het licht van een cirkulerend elektron is cirkulair gepolariseerd als het uitgezonden wordt loodrecht op het cirkelvlak en lineair gepolariseerd als het uitgezonden wordt in het cirkelvlak.

Hieruit volgt nu: in de richting // $\vec{B}$ kan men 2 cirkulair gepolariseerde lijnen $\omega_o \pm \Delta\omega$ waarnemen (longitudinaal Zeeman-effekt, σ-komponenten).

Loodrecht op $\vec{B}$ drie lijnen: de middelste ω_o lineair gepolariseerd // $\vec{B}$, de beide andere $\omega_o \pm \Delta\omega$ lineair gepolariseerd $\perp \vec{B}$ (transversaal effekt, π- en σ-komponenten). Uit de eerste waarnemingen kon Lorentz een schatting maken van de massa van het elektron en van het teken van de elektronlading (hoe?).

Bereken de golflengte-verschuiving $\Delta\lambda$ voor de gele Na-lijn ($\lambda \simeq 600$ nm) in een veld B = 1 T.

b. Oplossing van de bewegingsvergelijking(compendium-Alkemade, pp. 25 - 26).

Onder 1 hebben we het effekt van het $\vec{B}$-veld op de beweging van het elektron afgeleid uit het induktie-verschijnsel. Men kan ook de bewegingsvergelijking oplossen voor een kwasi-elastisch gebonden elektron in een stationair $\vec{B}$-veld:

$$m_o\ddot{\vec{r}} = -\alpha\vec{r} + e\dot{\vec{r}} \times \vec{B}$$

Met $B_y = B_z = 0$ en $B_x = B$ en $\alpha/m_o = \omega_o^2$ komt er

$$\ddot{x} = -\omega_o^2 x$$

$$\ddot{y} = -\omega_o^2 y \mp eB\dot{z}/m_o$$

$$\ddot{z} = -\omega_o^2 z \pm eB\dot{y}/m_o$$

De eerste vergelijking levert een harmonische trilling in de x-richting met cirkelfrekwentie ω_o.

Stel $\rho = y + iz$, leid een vergelijking af voor deze komplekse grootheid en probeer de oplossingen $\rho = \rho_o e^{i\omega t}$ en $\rho = \rho_o e^{-i\omega t}$ (cirkulaire bewegingen, resp. linksom en rechtsom). Dit leidt tot

$$\omega^2 = \omega_o^2 \pm \frac{eB}{m_o}\omega$$

zodat als ω weinig van ω_o verschilt:

$$\Delta\omega = \omega - \omega_o \simeq \pm \frac{eB}{2m}.$$

2a. De mogelijke waarden voor de energie van een electron, dat zich in een gebonden stationaire toestand in het veld van een kern met lading Ze bevindt, worden gegeven door

$$E_n = -\frac{RhcZ^2}{n^2},$$

waarin de Rydbergconstante $R = \frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}$

Verklaar de betekenis der letters. Waarin bestaat het zogenaamde isotopie-effect? Hangt de energie van het electron nog af van het impulsmoment? Bereken de ionisatie-energie voor Li^{++} als gegeven is dat deze voor waterstof 13,6eV bedraagt (het isotopie-effect mag hierbij verwaarloosd worden). Voor welke waarden van het hoofdkwantumgetal zijn de mogelijke energiewaarden van het electron voor respectievelijk He^+ en Li^{++} gelijk aan die voor H?

b. Hoeveel verschillende electron-quantumtoestanden bestaan er met n = 3 maar met overigens verschillende quantumgetallen? Licht Uw antwoord toe.

c. Welke spectrale lijnen verschijnen als atomair Waterstof geëxciteerd wordt door electronen met een energie van 12,5eV (bereken de golflengten) en welke lijnen als de electronen energie 14eV is ?

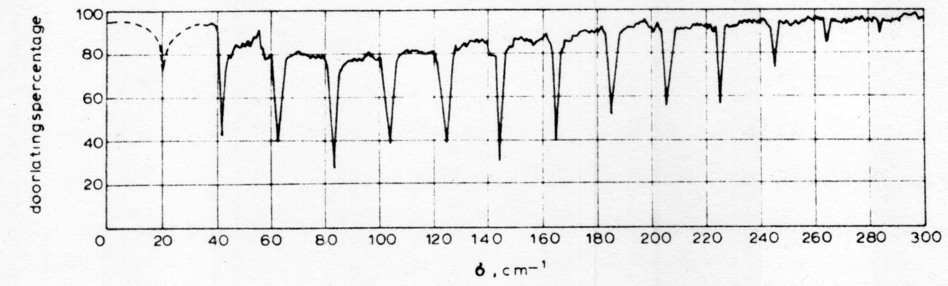
d. De constante van Rydberg voor waterstof en helium zijn respectievelijk $R_H = 109,677\ cm^{-1}$ en $R_{He} = 109,722\ cm^{-1}$. Bereken m_H/m_e en m_{He}/m_H.

3a. Bij een lineair molecuul is de grootte van het baanimpulsmoment der electronen over het algemeen niet constant (dat wil zeggen: **1** is geen goed quantumgetal bij de beschrijving der electrontoestand); de component van dit baanimpulsmoment langs de as van het molecuul is echter wel constant. Verklaar dit onder gebruikmaking van de algemene relatie: $d\vec{L}/dt = \vec{\tau}$ [$\vec{L}$ is (baan-)impulsmoment en $\vec{\tau}$ is krachtmoment] uit de klassieke mechanica.

b. Leid de quantisatie van de rotatie-energie E_r van een twee-atomig molecuul af, uitgaande van de klassieke uitdrukking voor de rotatie-energie en de quantumuitdrukking voor het impulsmoment. Uitkomst: $E_r = \frac{1}{2}h^2 l_r(l_r+1)/I$, waarin l_r het quantumgetal is, dat correspondeert met het impulsmoment tengevolge van de rotatie.

c. De selectieregel voor (zuivere) rotatie-overgangen luidt: $\Delta\, 1_r = 1$. Verklaar, waarom bijvoorbeeld het (zuivere) rotatiespectrum van HCL uit equidistante lijnen bestaat.

d. Bijgaande <u>figuur</u> toont het zuivere rotatiespectrum van HCL in absorptie; de abscis stelt het golfgetal (hier door σ weergegeven) in cm^{-1} voor. Bereken uit dit spectrum (ruwweg) de afstand van het proton tot de Cl-kern in het HCl-molekuul. Stel de massa van het proton $= 1{,}7 \times 10^{-27}$ kg, $h = 1{,}0 \times 10^{-34}$ J.s en $c = 3{,}0 \times 10^{8}$ $m.s^{-1}$.



Rotatie-absorptiespectrum van HCL in gasvormige toestand.

e. Onderstel dat de kernafstand bij de moleculen ^{35} HCL en $H^{37}Cl$ even groot is, nl. 1,27A. Bereken voor iedere molecuul (a) de constante B voor de rotatieniveaus; (b) de energie van de eerste twee rotatie niveaus; (c) de frekwenties en golflengten corresponderend met de overgangen $1 = 0 \rightarrow 1 = 1$ en $1 = 1 \rightarrow 1 = 2$; (d) het frekwentieverschil voor opeenvolgende lijnen.

toe

4a. De laagste excitatietiestand van het natrium-atoom is een doublet $3^2P_{\frac{1}{2}}$, $3^2P_{3/2}$ met excitatie-energieën van 2,100 eV respectievelijk 2,102 eV.

Ga na of een stralingsovergang naar de grondtoestand $3^2S_{\frac{1}{2}}$ toegestaan is, uitgaande van de selectieregels: $\Delta S = 0$, $\Delta L = \pm 1$ en $\Delta J = 0, \pm 1$ (maar niet J = 0 J = 0).

Is een stralingsovergang tussen de doublet toestanden toegestaan?

Waarom is de beschouwde excitatie-toestand wel, maar de grondtoestand niet in een doublet gesplitst?

con

b. Geef de electronenfiguratie van natrium (Z = 11) in de grondtoestand en licht Uw antwoord toe. Hoe groot is de ontaardingsgraad (= statistisch gewicht) van de onder a) genoemde excitatietoestanden en van de grondtoestanden?

c. Geef een <u>benaderde</u> uitdrukking voor de bezettingsverhouding der beschouwde doublet toestanden in thermodynamisch evenwicht bij T = 1140 K ((met KT = 0,1 eV).